한국환경보건학회지, 제30권 제3호(2004)
Kor. J. Env. Hlth., Vol. 30, No. 3, pp 264~271(2004)

Di-2-ethylhexyl phthalate의 수서생태계 먹이사슬을 통한 생물축적 및 거동예측

김은주†
포항공과대학교 환경연구정보센터

Fate of Di-2-ethylhexyl Phthalate in Aquatic Food Chain

Eun Joo Kim†
Digital Information Center for Environment Research, University of Pohang Science and Technology, Hyoja-dong, San 31, Pohang 790-784, Korea
(Received May 17, 2004; Accepted August 13, 2004)

ABSTRACT

An aquatic food chain was constructed to provide information of bioaccumulation of DEHP as followed: phytoplankton(*Scenedesmus subspicatus*) → zooplankton(*Daphnia magna*) → fish(*Oryzias latipes*). After 10 days of exposure to DEHP, the fish and culture water were analyzed for residual concentration of DEHP and BAF(Bioaccumulation Factor) was determined. In addition, BCF(Bioconcentration Factor) was calculated in exposure tank in which fish were only exposed DEHP by culture water. These experiments provide the relative importance between BAF and BCF. In this study, BCF and BAF did not show any significant difference. Another work in this study was model construction and application to investigate the effect of food chain structure to BAF in higher organism (fish). The model constructed in this study considered the biological characteristics of DEHP such as metabolic parameters, as well as the chemical characteristics such as solubility. This model could be used in prediction of bioaccumulation level in dependent of various food chain structures, when the target organisms or chemicals would be changed.

Keywords: di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP), bioaccumulation, fugacity model

I. 서 론

Di-2-ethylhexyl phthalate(DEHP)는 플라스틱 제조시 가소제로 주로 사용되는 물질로서 우리나라에서만도 연간 유통량이 100,000톤 이상으로 다량 생산 품목 가운데 하나이다. DEHP는 플라스틱 제품에 최고 60%까지 포함되어 있으며 이밖에 윤활유 등으로 직접 사용되기도 한다. 이와 같이 DEHP가 세계적으로 대량 유통되면서 하천, 호소수 등에서 수십 ppb~수백 ppb 단위로 빈번하게 검출되기 시작하였고,[1,2] 사람과 환경생물에 미치는 급성영향에 관하여 많은 연구가 진행되었다. Adams 등[3]은 fathead minnow(96시간), rainbow trout(96시간), sheepshead minnow(96시간), blugill sunfish(96시간), *Daphnia magna*(48시간), midge(96시간), green algae(96시간), mysid shrimp(96시간)에 대하여 실험 농도 범위 내(0.1~0.67 ppm)에서 LC50 값을 계산할 수 있을 만한 독성을 나타내지 않은 것으로 보고하였다. 이는 DEHP가 화학 구조상 매우 낮은 수용해도(0.34 mg/*l*)와 높은 K_{OW} 값(7.14~7.45)을 가지고 있어서, 수용성 농도 범위 내에서 수행되는 독성실험에서 대부분의 생물체에 대하여 유의한 급성 독성을 나타내지 않는다는 것을 보여주고 있다.

반면, DEHP가 미국 환경청과 세계 야생 동물 기금, 일본 환경청 등에서 제시한 내분비계 교란 물질 목록에 포함되면서, 적은 농도로 지속적으로 노출되면서 나타나는 만성영향에 대한 관심이 높아지게 되었다. 그 결과, DEHP에 장기간 노출될 경우 암컷의 난자 발달 저해를 비롯하여, 환경생물의 생식작용에 있어서 전반적인 저해 현상이 나타나는 것으로 최근 들어 속속 보

†Corresponding author : Digital Information Center for Environment Research, University of Pohang Science and Technology
Tel: 82-54-279-8322, Fax: 82-54-279-8358
E-mail : ejkimi@postech.ac.kr

고되고 있다.[4,5] 이는 환경 중에 존재하는 미량의 DEHP에 의하여 생물 종다양성이 저해되는 결과를 초래할 가능성이 높아지고 있음을 의미한다.

이러한 DEHP의 생태계 영향을 파악하고 예측하기 위해서는 생물체 내로 흡수되고, 축적되는 양과 평형농도, 그리고 이러한 농도 범위 내에서의 독성 영향에 대한 정보가 매우 중요하게 되었다. 화학물질이 체내 축적되는 양은, 주변환경으로부터 피부접촉 및 아가미를 통하여 오염물질에 체내로 흡수되어 일어나는 생물농축(bioconcentration)과, 주변환경과 먹이를 통하여 생체내 축적이 이루어지는 생물축적(bioaccumulation), 그리고, 먹이사슬 단계에 따라 축적량이 높아지는 정도인 생물학적 증폭(biomagnification) 이렇게 세가지로 표현될 수 있다. 이 가운데 실험실에서 측정한 실험값으로 정해지는 생물농축계수(Bioconcentration Factor, BCF)가 가장 일반적인 화학물질 생물농축성 지표로 사용된다.

하지만, 화학물질이 환경에서 생물체내로 이동하면서 이루어지는 생물학적 거동을 이해하기 위해서는, 보다 실제 환경에서 일어나는 현상과 유사한 생물축적 및 생물학적 증폭에 대한 분석이 필요하다. 이는 ppb 단위의 저농도라 할지라도 장기간 노출될 경우 뚜렷한 영향을 받고 있음이 증명되고 있는 내분비계 장애물질의 경우, 실제 환경 중에서 먹이사슬의 단계가 높아짐에 따라 축적되는 정도의 변화에 따라 생태계 위해성이 달라질 수 있기 때문이다. DEHP의 경우, 해양 모의 생태계(microcosm)에서 생물축적계수(Bioaccumulation Factor, BAF)가 2000 g/g[6]이라고 보고된 바 있으나, 담수 생태계에서의 BAF에 관해서는 실험적으로 연구된 바가 없다.

본 연구에서는 DEHP의 먹이사슬에 의한 생물축적 및 생물학적 증폭에 관한 자료를 얻기 위하여, 실험실 내에서 먹이사슬 단계를 고려한 DEHP 노출 시스템을 구성하였다. 먹이사슬 단계는 식물 플랑크톤(*Scenedesmus subspicatus*)→동물 플랑크톤(*Daphnia magna*)→어류(*Oryzias latipes*)로 구성하였고, 각 생물체에 대하여 사육수과 먹이를 통하여 DEHP를 노출시킨 후, 사육수와 생물체의 DEHP 잔류량을 분석하였다. 이를 통하여 *O. latipes*의 생물농축계수와 생물축적계수를 산출하였다. 또한, DEHP의 생물학적 거동을 물질수지 개념에서 이해하기 위하여, 어류에서 DEHP의 흡수, 대사, 배출 되는 양을 모의할 수 있는 모델을 구성하였다. 이 모델은 휘산도(fugacity) 개념을 적용하여 물질의 이동과 축적을 예측하도록 구성하였으며, 본 연구의 생물농축과 생물축적 실험결과를 이용하여 보정 및 검증하였다. 이 모델을 이용하여 가상적인 먹이사슬 구조에 따라 생물축적량의 변화가 어떠할 것인지 예측하였다.

II. 연구방법

1. 실험 생물

*Scenedesmus subspicatus*는 온도 25±1℃, 조도 8000±20% lux를 유지하는 항온 배양기 내에서 150 rpm으로 진동시키면서 배양하였다.

*Daphnia magna*의 사육온도는 18~22℃이며, 광조건 16시간, 암조건 8시간에서 사육하였다. 먹이는 *S. subspicatus*를 매일 1×10^5 cells/m*l*이 되게 공급하였다. 사육수는 미국 환경보호청(US EPA)에서 제시한 경수(hard blended water, 경도 170~180 mg/*l* $CaCO_3$)를 조제하여 사용하였다. 이 사육수는 2차 증류수 100 *l*에 KCl 1.6 g, $MgSO_4$ 12 g, $NaHCO_3$ 19.2 g, $CaSO_4$ $2H_2O$ 12 g을 가하여 조제하였으며, 1주일에 2회 교체하였다.

Oryzias latipes(Japanese medaka)의 사육수는 지하수를 여과지(1 μm)와 활성탄 여과 장치를 통과시켜 사용하였고, 수온 23~26℃, 광조건 16시간, 암조건 8시간에서 사육하였으며, Tetramin과 brine shrimp 유생을 매일 1회씩 공급하였다.

2. 노출 방법

노출 방법 및 먹이 생물의 준비는 Munger와 Hare,[7] Fisher 등[8]의 방법을 참고로 하였다. 18 *l*의 지하수를 담은 2개의 수조에 각각 DEHP를 1 mg/*l*가 되도록 가하고 12시간 동안 용해시켰다. 이 시험 용액에 각각 18마리의 *O. latipes*를 넣고, 한 수조에는 먹이를 주지 않고(생물농축 실험), 다른 한 수조에는 72시간 동안 1 mg/*l* DEHP 용액에서 사육한 *D. magna*(age: 3주~4주)를 매일 *O. latipes* 1마리 당 30마리 비율로 공급하였다(생물축적 실험). 이 *D. magna*는 1 mg/*l* DEHP를 포함한 배지에서 배양한 *S. subspicatus*를 매일 1×10^5 cells/m*l*로 공급하면서 사육한 것이다. 생체농도 분석을 위하여 24, 48, 96, 144, 192, 240시간이 되는 시점에서 각 수조에서 *O. latipes*를 3마리씩 꺼내어 건조 중량을 재고 DEHP를 분석하였고, 이 때 사육수의 일부를 취하여 함께 분석하였다. *D. magna*와 *S. subspicatus*는 0, 24, 72, 120, 168, 216시간에 각각의 배양조에서 일부를 채취하여 건조시킨 후 건조중량을 재고 DEHP의 생체 내 잔류농도를 분석하였다.

3. DEHP 농도분석

생물 시료와 시험 용액의 전처리는 EPA 방법[9]을 참고하였다. 건조된 *O. latipes*와 *D. magna*, 그리고 *S. subspicatus*는 hexane 또는 acetone을 가하여 homogenizer에서 파쇄한 후 정제하였다. 정제는 C18 컬럼에서 10% ethylether로 용출시켰고, 질소 감압 장치에서 용매를 증발시킨 후 최종 200 μl의 hexane에 정용하여 분석하였다. 시험 용액의 전처리는 시료 1 l에 hexane 80 ml씩 3회 추출하여, hexane 층을 수집하였다. 이것을 회전 증발기에서 2~3 ml 정도로 농축하여 질소 감압 장치에서 용매를 모두 증발시킨 후, 최종 200 μl의 hexane에 정용하여 분석하였다.

분석은 Varian 3700 Gas Chromatography에서 DB5 capillary 컬럼을 사용하여 180°C에서 1분→10°C/1분으로 온도 증가→250°C에서 15분의 조건에서 수행하였고, FID 검출기로 검출하였다. 주입구와 검출기 온도는 280°C로 하였다. 분석의 QA/QC를 위하여 method blank(증류수)에서 DEHP 가 검출되는지 여부를 확인하고, 반복시료(duplicate)의 변화율과, 대체물질(surrogate) 분석을 통한 회수율을 분석하였다. 이때, 대체물질로 di-n-octyl phthalate를 100 μg/l가 되도록 모든 시료에 첨가하였다. 정량은 내부 표준 물질법으로 하였고, 이를 위하여 내부 표준물질로 benzyl benzoate를 최종 분석 시료에 20 mg/l이 되도록 모든 시료에 첨가하였다. 검출한계는 내부 표준 물질에 대하여 EPA 방법[9]에 따라 결정하였다.

4. 먹이사슬을 통한 생물축적 분석

먹이를 공급하지 않은 수조(생물농축 실험)에서 물을 통한 생물농축계수를 구하고, 먹이를 공급한 수조(생물축적 실험)에서 물과 먹이를 통한 생물축적계수를 분석하였다.

5. 생물 농축 모델의 구성

수서 생태계에 존재하는 DEHP의 먹이사슬을 통한 생물농축 현상을 모의하기 위하여 휘산도 성질을 고려한 생물 농축모델을 구성하고, 생물축적 실험 결과를 이용하여 보정 및 검증하였다. 이 모델을 이용하여 가상적인 먹이사슬 구조에 따라 BAF의 변화가 어떠한지 모의하였다. 모델의 개념 및 원리는 Mackay[10]가 제시한 방법을 따랐고, 세부적인 사항은 Gobas 등,[11] Clark 등,[12] Campfens와 Mackay[13]의 방법을 참고로 하였다. 먹이사슬을 통한 생물축적 실험과 같은 조건으로 모델을 작성하기 위하여 먹이 사슬의 단계를 3단계로 하여 모델의 모식도를 그려보면 Fig. 1과 같다.

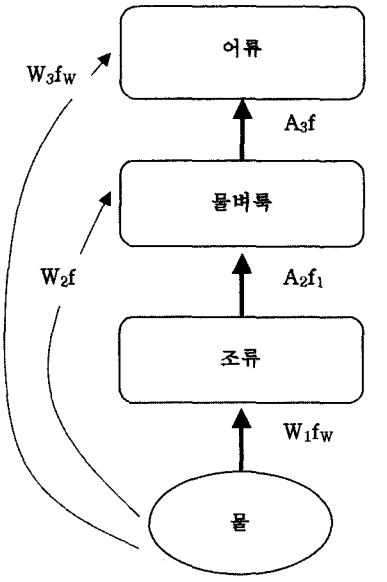

Fig. 1. Schematic diagram of bioaccumulation model structure.

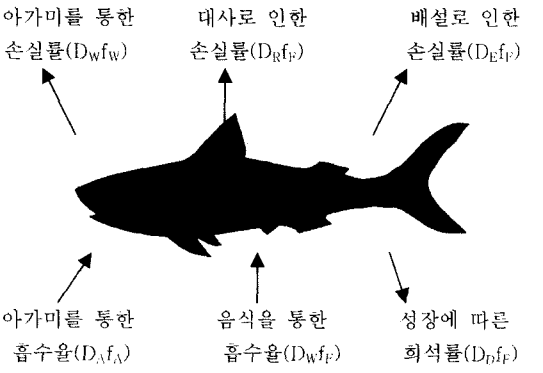

Fig. 2. Schematic diagram of chemical transport in a fish.

생물체의 DEHP의 흡수 경로로는 물을 통한 경로와 먹이를 통한 경로를 포함하였고, 제거 경로는 호흡, 대사, 배설 그리고 성장에 따른 희석 효과 등을 포함하였다. Fig. 2는 어류에서 일어나는 각 경로의 흡수율과 제거율을 휘산도(fugacity) f와 확산도(diffusivity) D에 관한 식으로 표현한 것이다. 즉, 물질의 이동률(transfer rate, mol/h)은 f(Pa)와 D(mol/Pa · h)의 곱, D · f(mol/h)로 표시된다. 이때, 각 경로의 D 값은 Table 1과 같이 정의된다. 또한, D의 계산에는 화학물질의 물리화학적 성질에 따라 물, 대기, 토양, 지질, 옥탄올, 어류 등 각 매체에 대하여 고유한 값을 갖는 상수 Z이 포함된다. 매체간의 이동이 평형에 도달했을 때 농도 C는 매체

Table 1. Definition of D values for uptake and clearance processes

관계식	각 계수의 정의
$D_A = E_A G_A Z_A$	D_A = 음식을 통한 확산률 G_A = 총 음식 섭취량(m^3/h) E_A = 장에서 흡수율
$D_E = D_A/Q$	D_E = 배설을 통한 확산률 Q = 생물학적 증폭 계수
$D_M = V_F Z_F K_M$	D_M = 대사를 통한 확산률 V_F = 생물체 부피(m^3) KM = 대사율 계수(h^{-1})
$D_G = Z_F(dV_F/dt)$	D_G = 성장으로 인한 확산률, t는 시간(h)
$D_W = k_1 V_F Z_W$	D_W = 아가미를 통한 확산률 k_1 = 아가미를 통한 배출률 계수(h^{-1})

Table 2. Z values for environmental compartments

구분	Z 값	
대기	Z_A = 1/RT	R = 8.314 Pa · m^3/mol · K (기체상수) T = 절대온도(K)
물	Z_W = 1/H or C^S/P^S	C^S = 수용해도(mol/m^3) P^S = 증기압(Pa) H = 헨리상수(Pa · m^3/mol)
토양	$Z_S = K_P\rho_S/H$	K_P = 분배계수(*l*/kg) ρ_S = 고체밀도(kg/*l*)
지질과 옥탄올	$Z_O = K_{ow}/H$	K_{ow} = 옥탄올-물 분배계수
어류 등 생물체	$Z_F = K_B\rho_B/H = L_B Z_O$	K_B = 평형에 도달했을 때의 생물농축 계수(*l*/kg) L_B = 생물체의 지질 함량 ρ_B = 생물체 밀도(kg/*l*)
먹이	$Z_A = L_A Z_O$	L_A = 먹이 내의 지질 함량(g/g)

고유의 Z 값과 물질의 휘산도 f에 의해 결정된다. 즉, 평형농도 C(mol/m^3) = Z · f로 표시된다. 이러한 Z 값의 산출방법은 Table 2와 같다.

먹이사슬에서 가장 낮은 위치를 차지하는 것이 조류라고 보면, 조류는 먹이를 통한 섭취 경로인 DA 항목과 배설 경로인 D_A/Q 항목을 무시할 수 있다. 조류에서 평형에 도달했을 때 들어가는 양과 나가는 양이 같다고 하면, 다음 식 (1)과 같이 표시된다.

$$f_1(D_{W1} + D_{M1} + D_{G1}) = D_{W1} f_W \quad (1)$$

다음 단계인 물벼룩과 어류에서는 각각 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$f_2(D_{W2} + D_{A2}/Q_2 + D_{M2}\, D_{G2}) = D_{W2} f_W + D_{A2} f_{A2} \quad (2)$$

$$f_3(D_{W3} + D_{A3}/Q_3 + D_{M3} + D_{G3}) = D_{W3} f_W + D_{A3} f_{A3} \quad (3)$$

식 (1)~(3)은 정리하면 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$f_1 = W_1 f_W$$

$$W_1 = D_{W1}/(D_{W1} + D_{M1} + D_{G1})$$

$$f_2 = W_2 f_W + A_2 f_1$$

$$W_2 = D_{W2}/(D_{W2} + D_{A2}/Q_2 + D_{M2}\ D_{G2})$$

$$A_2 = D_{A2}/(D_{W2} + D_{A2}/Q_2 + D_{M2}\ D_{G2})$$

$$f_3 = W_3 f_W + A_3 f_2$$

$$W_3 = D_{W3}/(D_{W3} + D_{A3}/Q_3 + D_{M3} + D_{G3})$$

$$A_3 = D_{A3}/(D_{W3} + D_{A3}/Q_3 + D_{M3} + D_{G3})$$

이러한 관계식을 물질 이동에 관한 기본식으로 설정하고, 이를 Vensim(The Ventana Simulation Environment, Vensim DSS32 Ver. 3.0b, Ventana Systems, Inc.)에서 구성하여 시간에 따른 농도의 변화를 모의하였다.

6. 모델의 보정 및 검증

모델 주요 계수의 보정을 위하여, 생물농축 실험에서 얻은 10일 후의 BCF 값을 입력하여 'optimization' 기능을 이용하여 보정하였다. 모델의 검증은, 생물축적 실험에서 얻은 사육수 및 먹이 생물의 농도 등을 입력한 후, 모델에서 예측된 어류의 DEHP 농도와 *O. latipes* 실측값을 비교하였다.

7. 먹이사슬 구조에 따른 DEHP 생물농축 예측

검증된 모델을 이용하여 DEHP가 수서 환경에서 0.1 mg/*l*로 유지될 때 어류의 생물농축과 생물축적을 모의하였다. 또한, 수서 생태계의 먹이 사슬 구조에 따른 어류의 BAF 변화를 예측하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 각 먹이사슬 단계에서 DEHP 농도 변화

분석에 대한 QA/QC 결과는 다음 Table 3과 같다. DEHP는 실험과정에서 사용되는 기구, 용매, 또는 물 등에 오염되어 있는 경우가 많아서, 분석 시 특히 주의가 요구되는 물질이다. 본 연구에서도 분석과정에서의 DEHP 오염에 특히 주의하였으며, 분석 값들은 10 μg/*l* 이상으로 배경농도와 검출한계를 초과하는 등, 분석 결

Table 3. QA/QC result of DEHP analysis

QA/QC 항목	값
표준곡선의 기울기	0.979
배경농도	물: 0.008 ppm
	생물체: 검출되지 않음
반복간 차이	2.9%
검출한계(3*SD/slope)	2.17 ppb
회수율	100.1 ± 20.4%

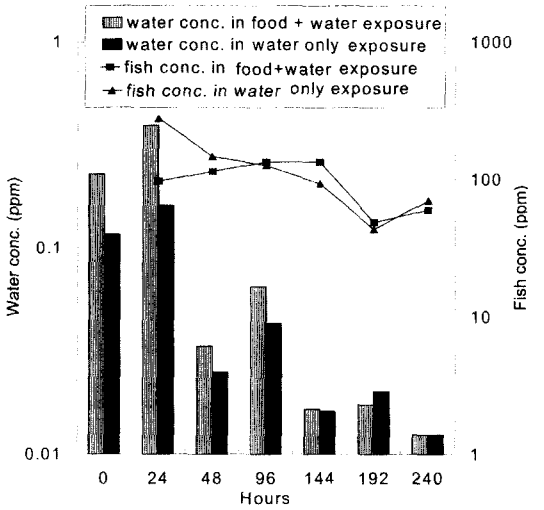

Fig. 3. DEHP concentrations in test water and fish.

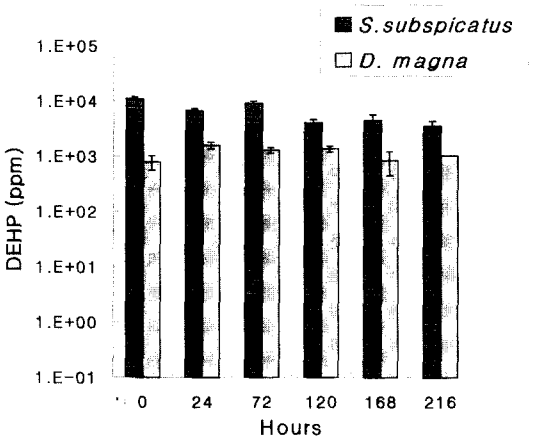

Fig. 4. DEHP concentrations in *S. subspicatus* and *D. magna*.

과에 대한 QA/QC 기준을 만족하였다.

생물농축과 생물축적 실험에서 사육수와 어류 시료내의 DEHP의 분석 결과는 Fig. 3과 같다. 사육수 내

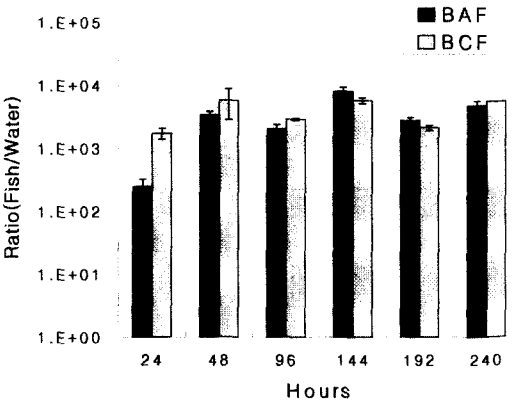

Fig. 5. Bioconcentration and bioaccumulation of DEHP.

DEHP 농도가 감소함에 따라 *O. latipes* 체내 농도도 함께 감소하는 현상을 보였는데, 이는 사육수와 *O. latipes*의 체내 농도가 빠르게 평형에 도달하면서 함께 감소하는 것으로 보인다. *O. latipes*의 경우 24시간 노출 후 생물농축 및 생물축적실험 모두에서 ≅ 10^2 mg/kg 정도의 농도를 유지하였으나 시간에 따라 점차 감소하는 추세를 나타냈다.

실험기간 동안 매일 투입한 먹이 생물인 *D. magna*와 그 먹이인 *S. subspicatus*의 DEHP 농도는 투입한 날짜별로 큰 차이를 보이지 않아, 먹이생물을 통한 DEHP 노출량은 일정하게 유지되었음을 알 수 있었다 (Fig. 4). 조류의 농도는 약 10^4 mg/kg, 물벼룩은 약 10^3 mg/kg 정도의 생체 농도를 나타내었다.

2. BCF, BAF 산출

BCF는 먹이를 공급하지 않은 수조에서 사육수와 *O. latipes*의 DEHP 농도비로 산출하였고, BAF는 먹이를 공급한 수조에서 사육수와 *O. latipes*의 DEHP 농도비로 산출하였다(Fig. 5). 그 결과, 생물농축계수와 생물축적계수의 값은 시간이 지나면서 큰 차이를 보이지 않았는데, 이것은 본 실험조건에서 먹이를 통한 생물축적은 거의 일어나지 않았음을 의미한다.

3. 생물농축 모델의 검증

생물농축 모델의 입력자료 가운데 대사 반감기 등 주요 파라미터의 값을 결정하기 위하여 Vensim 프로그램의 "optimization" 기능을 이용하였다. 이 결과 *O. latipes*의 최적 대사 반감기를 구한 결과 6.2시간으로 산정되었다. 이 값은 rainbow trout의 DEHP 대사 반감기가 5시간으로 보고된 것과 매우 유사하다(Barron

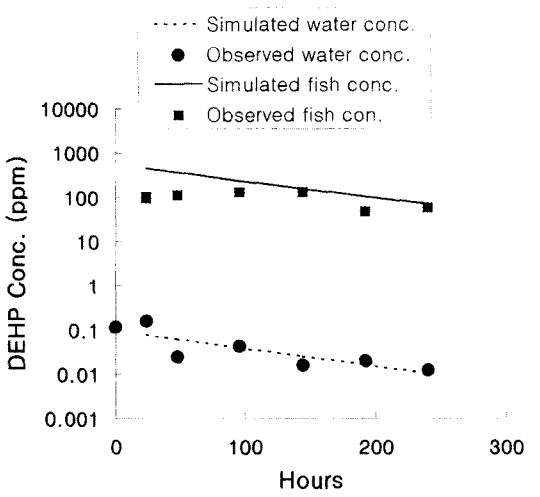

Fig. 6. The result of validation using data from food chain experiment for bioaccumulation study.

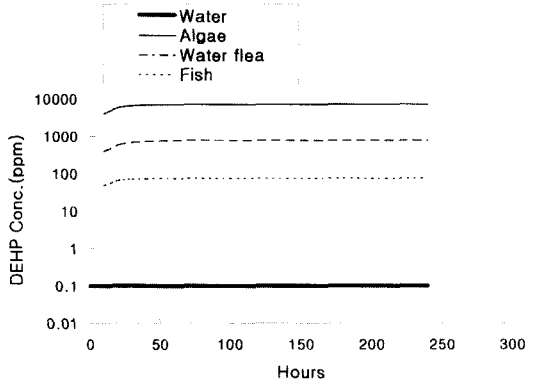

Fig. 7. Estimation of DEHP concentration in algae, water flea, and fish when DEHP concentration in water was 0.1 ppm.

et al. 1980). 다음으로, 생물농축 모델을 검증하기 위해 생물축적 실험에서 실측한 *O. latipes* 체내 농도와 모델 예측 값을 비교하였다. 그 결과 그래프는 Fig. 6과 같았으며, 모델 예측값이 실측값과 매우 높은 상관관계를 나타내었다.

4. DEHP의 먹이사슬에 의한 생물농축 예측

검증된 모델을 이용하여 수서 환경 중에 DEHP 농도가 0.1 mg/*l*로 일정하게 유지될 때 조류, 물벼룩, 어류 내 농도를 예측한 결과 Fig. 7과 같았다. 각 생물체내 농도는 24시간 이내에 평형에 도달하는 것으로 예측되었는데, 사육수 내 농도가 0.1 mg/*l*일 때 각 생물의 생

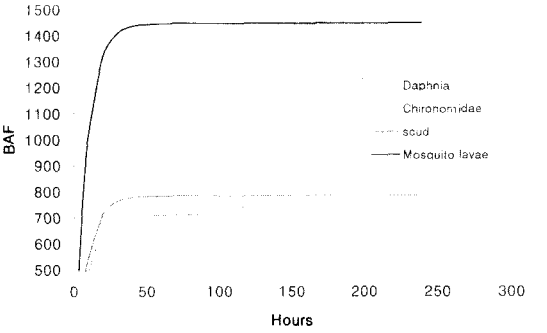

Fig. 8. Variation of BAFs according to food organisms.

체 내 농도는 조류가 7.1×10^3 mg/*l*, 물벼룩이 7.7×10^2 mg/*l*, 어류가 74 mg/*l*에서 평형에 도달하였다. 따라서, 먹이사슬을 포함한 생태계에서 생물축적계수(BAF)는 조류, 물벼룩, 어류에서 각각 7.1×10^4, 7.7×10^3, 7.4×10^2으로 예측되었다.

다음으로, 본 연구에서 사용한 먹이사슬 구조 외에 다양한 먹이사슬을 가정하여 생물축적을 모의함으로써, 생태계에서 DEHP의 축적 가능성을 예측하여 보았다. 어류의 먹이생물로 모기유충(mosquito lavae), 깔다구 유충(chironomus lavae), 새우(scud), 물벼룩(Daphnia)이 존재할 것으로 가상하고, 생물축적 실험에서 투여한 *D. magna*와 동일량을 먹이로 하는 경우 어류 내의 생물축적 변화를 모의하였다. 이때, 각각의 생물농축계수로 문헌상의 값인 모기유충 107,670, 새우 13,400, 깔다구 유충 3,100, 물벼룩 2,500을 모델입력자료로 사용하였다.

그 결과, 모기 유충을 먹이로 할 경우 물벼룩을 먹이로 할 경우보다 2배 가량 생물축적 배수가 증가할 것으로 예측되었다(Fig. 8). 이러한 결과는 생물농축계수의 차이와 먹이사슬의 구조에 따라 상위단계 생물에 축적되는 양이 크게 차이가 날 수 있음을 시사한다. 즉, 생태계 위해성을 결정함에 있어서, 대상 생태계의 먹이사슬의 구조를 반영한 생물축적량에 대한 고찰 필요성을 말해주고 있다.

이러한 생물축적을 결정하는 가장 중요한 요소는 물질의 물리화학적 성질과 함께 생물 종마다 특이한 화학물질의 대사 체계이다. 흡수와 배설 작용은 물리화학적 성질 가운데 하나인 K_{ow}와 가장 밀접한 상관 관계를 갖고 있어, K_{ow} 값에 따라 예측이 가능한 반면, 생물 대사 체계는 생물체가 가지고 있는 효소 체계에 의해 결정 되므로 예측하기 어렵다. 따라서 지금까지 생물축적계수를 산출하기 위해서는 많은 시간과 노력이 소요되는 대사 및 생체농도 측정 실험이 수행되어

야 하였다.

본 연구에서는 각 생물체 내의 DEHP의 생물축적계수를 산출하기 위해, 실험을 통하여 비교적 쉽게 얻을 수 있는 생물농축계수 자료를 생물축적모델에 입력하여 생물축적계수를 예측하였다. 이는 DEHP 외의 다른 화학물질과 생물 종에 대하여도 적용 가능한 것으로, 모델링을 활용하여 다양한 먹이사슬에서 일어나는 생물 축적을 보다 쉽고 빠르게 예측할 수 있는 가능성을 제시하였다.

지금까지 생물 농축 현상은 주로 PCB나 다이옥신 계열의 물질들과 같이 난분해성 물질들일 경우에만 중요시되어 왔다. EPA에서 제공하는 생물농축 모델인 FGET 모델의 경우에도 대사과정을 전혀 고려하지 않는 등, 지금까지 생물 농축현상을 모의하기 위해 개발된 여러 형태의 모델들은 주로 이러한 난분해성 물질들에 대하여 적용되어 왔다.[14-16]

DEHP의 경우 실제 실험으로 얻은 생물농축계수는 10^2~10^3 정도인데 반해 난분해성 물질의 생물농축 모델을 사용하여 예측할 경우 생물농축계수는 10^5 정도로 나타나는데, 이는 이러한 모델들이 DEHP의 수용해도가 낮아 생체 내 대사 과정을 고려하지 않을 경우, 제거율이 매우 적게 계산되기 때문이다. 실제로, Veith와 Kosian[17]이 fathead minnow에서 대사를 고려하지 않는 QSAR(Quantitative Structure Activity Relationship)로 화학적 특성에 따라 BCF 값을 예측한 값이 약 10^5인데 반해, 실제 생물실험을 통한 생물농축계수 값은 1,380[18]으로 보고되었다. 이는 DEHP가 화학적으로 매우 수용성이 약하나, 실제 어류 체내에서는 DEHP 분해하는 효소 시스템이 존재하여 높은 대사율을 나타내기 때문인 것으로 풀이된다.

수서생물에서 DEHP의 대사 경로에 관한 연구를 살펴보면, Stalling(1973) 등[19]이 ocean perch(*Ictarulus punctatus*)와 fathead minnow(*Pimephales promelas*)에서 가장 주된 분해산물로서 mono-2-ethylhexyl phthalate와 phthalic acid를 확인하였다. 이 후 Albro 등[20]은 고등 생물에서, Barron(1995) 등[21]은 rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*)에서 DEHP의 대사과정을 연구하여 그 경로를 제시하였다.

한편, 본 연구에서 작성한 모델을 이용하여 DEHP의 생체내 거동을 분석해 보기 위하여 DEHP의 이동이 평형에 도달한 후, 각 이동 경로에서의 이동률(transfer rate(ng/hr) = D×f)을 계산한 결과 Table 4와 같았다. 어류의 경우 아가미 호흡을 통해 흡수되는 양이 3,800 ng/hr로 전체 흡수량의 93%, 먹이를 통한 흡수가 약 7% 정도를 차지하였다. 반면, 소실되는 양은 대사에 의한 경로가 거의 대부분을 차지하였다.

Table 4. Mass balance of DEHP transportation in algae, water flea, and fish

경로		이동률(ng/hr)		
		조류	물벼룩	어류
흡수	아가미	5.8e-06	2.1e-04	3,800
	먹이	-	7.8e-06	300
	합계	5.8e-06	2.2e-04	4,100
손실	아가미	8.7e-07	1.3e-06	2.3e-06
	대사	4.9e-06	2.1e-04	4,100
	배설	-	2.6e-06	9.7e-06
	성장	7.3e-08	2.6e-06	7.7e-06
	합계	5.8e-06	2.2e-04	4,100

독성영향 또한 대사율을 고려하지 않고 예측하는 경우보다 매우 미미한 영향을 미치는 것으로 나타났다. Rhodes 등[22]은 *Daphnia magna*와 rainbow trout에 대한 DEHP의 만성독성을 연구하였는데, *D. magna*의 치사율에 대한 무영향 농도(NOEC, No Observed Effect Concentration)는 0.16 mg/*l* 정도이지만, rainbow trout의 경우에는 수용해도 범위 내(0.3 mg/*l*)에서는 생존과 성장에 대한 만성적인 영향을 미치지 않는 것으로 보고하였다.

IV. 결 론

DEHP의 먹이사슬에 의한 생물 농축에 관한 자료를 얻기 위하여, 식물 플랑크톤(*Scenedesmus subspicatus*)→동물 플랑크톤(*Daphnia magna*)→어류(*Oryzias latipes*)로 먹이 사슬을 구성하였다. 각 먹이사슬 생물은 물과 먹이를 통해 DEHP에 노출되었고, 10일 후 사육수와 *O. latipes*의 DEHP 잔류량을 분석하였다. 이를 통하여 *O. latipes*의 BAF를 구하였고, 먹이를 공급하지 않은 수조에서 BCF를 산출하였다. 이러한 실험을 통하여, DEHP가 어류 체내에 농축되는 경우 사육수를 통한 경로와 먹이를 통하는 경로의 상대적 중요성에 관한 자료를 제공함과 동시에 먹이 사슬에 의한 생물축적량을 분석할 수 있었다. 실험결과, BAF가 BCF는 유의한 차이가 나타나지 않았으나, 생물축적모델을 구성하여 실험결과 자료를 입력한 결과, BAF가 BCF에 비하여 1.2배 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 결과로 미루어 볼 때, DEHP가 어류 체내에 축적되는 경로는 대부분 물에 의한 것이며, 조류→물벼룩→어류의 먹이 사슬을 통한 고농도 농축은 일어나지 않을 것으로 예측되었다. 하지만, 하위 영양단계의 생물축적 정도에 따

른 어류의 축적량 변화를 모의한 결과, 모기 유충을 먹이로 할 경우 물벼룩을 먹이로 할 경우보다 BAF가 2배 가량 증가할 것으로 예측되었다.

이러한 결과는 내분비 교란 물질과 같이 적은 농도에서 장기간 노출 시 나타나는 변화에 대한 우려가 점차 높아 가는 시점에서, 생태계 구성 환경에 따라 DEHP로 인한 생물축적량의 변화 가능성을 제시한 것으로, DEHP로 인한 위해성 평가 및 관리를 위한 기초 자료로 활용되어야 할 것이다. 또한, 실험에 기초한 모델을 구성하고 적용함으로써, 대사를 고려한 생물축적 모델로 활용할 수 있는 평가 도구를 제공하고자 하였다. 본 연구에서 작성한 모델은 DEHP의 수서생태계 거동에 대한 양적 분배와 평형에 대한 분석이 가능하였으며, 이는 다른 화학물질에 대한 생물학적거동을 예측하는데 활용될 수 있을 것으로 생각된다.

참고문헌

1. Morris, R. J. : Phthalate acid in the deep sea jelly fish, Atolla. *Nature*, **227**, 1264, 1970.
2. Tan, G. H. : Residue levels of phthalate esters in water and sediment samples from the Klang river basin. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **54**, 171-176, 1995.
3. Adams, W. J., Biddinger, G. R. and Robillard, K. A. : A summary of the acute toxicity of 14 phthalate esters to representative aquatic organisms. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **14**(9), 1569-1574, 1995.
4. Kim, E. J., Kim, J. W. and Lee, S. K. : Inhibition of oocyte development in Japanese medaka (Oryzias latipes) exposed to di-2-ethylhexyl phthalate. *Environment International*, **28**(5), 359-65, 2002.
5. Latini, G., Verrotti, A. and De Felice, C. : DI-2-ethylhexyl phthalate and endocrine disruption: a review. *Current Drug Targets Immune Endocrinology and Metabolic Disorders*, **4**(1), 37-40, 2004.
6. Perez, K.T., Davey, W., Lackie, N. F., Morrison, G. E., Murphy, P. G., Soper, A. E. and Winslow, D. L. : Environmental Assessment of a phthalate ester, di-2-ethylhexyl phthalate derived from a marine microcosm. U.S. Environmental Protection Agency Report, Naragansset, RI, EPA 600/D-85/070, 1985.
7. Munger, C. and Hare, L. : Relative importance of water and food as cadmium sources to an aquatic insect (*Chaoborus punctipennis*): Implications for predicting Cd bioaccumulation in nature. *Environmental Science and Technology*, **31**, 891-895, 1997.
8. Fisher, S. W. : The pH dependent accumulation of PCP in aquatic microcosmsi with sediment. *Aquatic Toxicology*, **18**, 199-218, 1990.
9. U.S. EPA : Test Methods for evaluating solid waste, Volume IB: Laboratory manual physical/chemical methods, Method 8060. Office of solid waste and emergency response, SW-846, 1986.
10. Mackay, D. : Multimedia Environmental Models, The fugacity approach. Lewis Publishers. INC. Chelsea, Michigan, 1991.
11. Gobas, F. A. P. C., Zhang, X. and Wells, R. : Gastrointestinal magnification: The mechanism of biomagnification and food chain accumulation of organic chemicals. *Environmental Science and Technology*, **27**, 2855-2863, 1993.
12. Clark, K. E., Gobas, F. A. P. C. and Mackay, D. : Model of organic chemical uptake and clearance by fish from food and water. *Environmental Science and Technology*, **24**(8), 1203-1213, 1990.
13. Campfens, J. and Mackay, D. : Fugacity-based model of PCB bioaccumulation in complex aquatic food webs. *Environmental Science and Technology*, **31**, 577-583, 1997.
14. Mclachlam, M. S. : Bioaccumulation of hydrophbic chemicals in agricultural food cahins. *Environmental Science and Technology*, **30**, 252-259, 1996.
15. Thoman, R. V. : Bioaccumulation model of organic chemical distribution in aquatic food chains. *Environmental Science and Technology*, **23**, 699-707, 1989.
16. Morrison, H. A., Gobas, F. A. P. C., Lazar, R. and Haffner, G. D. : Development and verification of a bioaccumulation model for organic contaminants in benthic invertebrates. *Environmental Science and Technology*, **30**, 3377-3384, 1996.
17. Veith, G. D. and Kosian, P. : Estimating bioconcentration potential from octanol/water partition coefficients. In: D. Mackay, *et al.* (Eds.) Physical behavior of PCBs in the great lakes, Ann Arbor Science Publication, Ann Arbor, MI, 296-282, 1983.
18. Johnson, W. W. and Finley, M. T. : Handbook of Chemicals to fish and aquatic invertebrates. Resource Publication 137, Fish Wildlife Services, U.S.D.I., Washington, D.C., p98, 1980.
19. Stalling, D. L., Hogen, J. W. and Johnson, J. L. : Phthalate esters residues- their metabolism and analysis in fish. *Environmental Health Perspectives*, **3**, 159-173, 1973.
20. Albro, P. W., Tondeur, I., Marbury, D., Jordan, S., Schroeder J. and Corbett, J. T. : Polar metabolites of di-2-ethylhexyl phthalate in the rat. *Biochimical Biophysical Acta*, **760**, 283-292, 1983.
21. Barron, M. G., Albro, P. W. and Hayton, W. L. : Biotransformation of di-2-ethylhexyl phthalate by rainbow trout. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **14**(5), 873-876, 1995.
22. Rhodes, J. E., Adams, W. J. and Biddinger, G. R. : Chronic toxicity of 14 phthalate esters to Daphnia magna and Rainbow trout(*Oncorhynchus mykiss*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, **14**(11), 1967-1976, 1995.