

수환경에서 나노입자의 생태독성 연구동향

이우미 · 안윤주[†]

건국대학교 환경과학과

Research Trends of Ecotoxicity of Nanoparticles in Water Environment

Woo-Mi Lee · Youn-Joo An[†]

Department of Environmental Science, Konkuk University

(Received 25 February 2010, Revised 28 April 2010, Accepted 4 May 2010)

Abstract

Nanotechnology has been applied to various fields in our life. Although there is a limitation of nanoparticle monitoring so far, it is expected that nanoparticles are widely distributed in environmental multimedia. Nanoparticle is known to be more toxic than its corresponding bulk material. For this reason, developed countries and international organizations are preparing for future regulation. To evaluate the safety of nanoparticles, nanotoxicity studies are internationally underway. In this study, we evaluated the research trends of ecotoxicity of nanoparticles in water environment. Test species include fish, water flea, and algae. Nanoecotoxicological studies are rapidly increasing and the experimental designs become more sophisticated. Physicochemical properties of nanoparticles should be measured and the ionization potential is important for metal-based nanoparticles. We analyzed the research trends based on the type of nanoparticles and test species. Also experimental aspects of nanoecotoxicology are considered.

keywords : Algae, Ecotoxicity, Fish, Nanoecotoxicity, Nanoparticle, Water flea

1. 서론

나노기술은 원자·분자크기의 물질을 조작 또는 제작할 수 있는 기술로 반도체, 의약품, 에너지 등 과학 전 분야에서 활발히 이용되고 있다(Zhu et al., 2006). 이러한 기술은 향후 경제 및 정책 그리고 과학기술의 원동력으로써 미래사회를 변화시킬 주요한 기술이다(UBA, 2006). 그러나 나노물질이 대량생산되고 산업전반에 이용됨에 따라 환경 즉, 인체나 생태계에 노출되는 양이 많아져 위해성문제가 논란이 되고 있다(Brunner et al., 2006). 현재 나노입자는 화장품, 식품첨가제, 의약품, 의료기기, 치약, 가전제품, 의류 등 인체에 직접적으로 노출이 되는 다양한 제품에 활용되고 있으며 지속적으로 나노입자의 유해성여부가 논란이 되고 있는 실정이다. 국제적으로도 나노물질의 유해성 문제로 법적인 규제 움직임이 있으며 현재 미국의 경우 은나노 물질이 사용된 제품의 경우 환경에 유해하지 않다는 과학적 증거가 뒷받침해줘야 한다는 등 나노제품에 대한 규제를 심화하고 있다. 따라서 나노물질과 같은 신규화학물질은 위해성을 평가하기 위해 포유류나 생태생물종에 대한 독성연구가 기반이 되어야 하나 나노물질의 경우 기존의 화학물질과 다른 특성으로 평가가 어려워 아직까지 연구가 미비한 실정이다.

입자크기가 100 nm이하의 나노스케일로 떨어지면 원자 또는 분자와 corresponding bulk material간의 transitional zone이 떨어져 기존의 물리화학적 특성이 변형된다. 또한 넓은 표면적으로 인해 생물체와의 반응할 수 있는 기회가 증대되어 일반적으로 벌크물질에 비해 나노물질이 더 유독한 것으로 보고되고 있다(Hoet et al., 2004; Lin and Xing, 2007; Moore, 2006; Nel et al., 2006; Yang and Watts, 2005). 한편 극미세한 크기로 환경에 노출되었을 때 급속도로 광범위한 범위로 확산될 수 있으며 또한 타 오염물질과 결합되어 화학반응성, 광범위한 노출가능성, 인체 및 생태에 노출될 개연성 등 환경에 큰 악영향을 미칠 수 있으므로 이에 대한 대비가 필요하다.

나노물질에 대한 독성연구는 나노기술이 활성화된 2000년대 이후 본격적으로 이루어지고 있으며 나노물질의 특성상 실험설계가 어려워 현재까지는 한정된 연구결과가 보고되고 있다. 나노입자의 독성연구는 탄소계 물질인 fullerene, carbon nanotube, 그리고 metal oxide에 대한 human cell, 설치류, 박테리아 등에 대한 연구가 주로 보고되고 있다(Lin and Xing, 2007). 반면 생태독성연구는 제한적으로 *Daphnia magna* 같은 수서무척추동물이나 어류 등에 대해 연구되고 있다. 나노물질에 대한 연구는 인체뿐만 아니라 생태계에 대한 독성영향평가 또한 중요한데 나노물질은 극미세한 크기로 세포투과능이 뛰어나 인체나 생물체에 유입

[†] To whom correspondence should be addressed.
anyjoo@konkuk.ac.kr

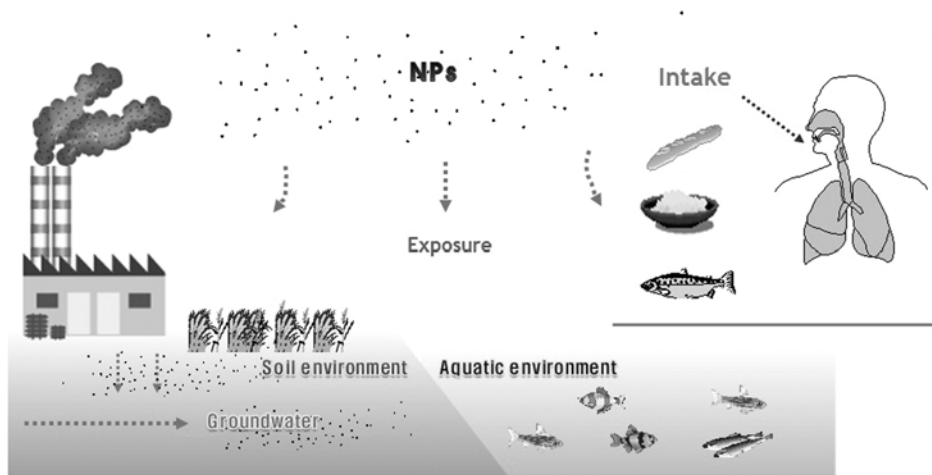


Fig. 1. Transport and fate of nanoparticles in environmental multimedia.

되면 체외로 빠져나가지 않고 세포내에 축적될 개연성이 있으며 나노물질이 먹이망을 통해 인체로 유입되어 인체 위해를 가할 수 있기 때문이다(Fig. 1; Lee et al., 2008; UBA, 2006). 우리나라의 나노기술은 세계적인 수준으로 평가받고 있으나 이에 대한 원천기술은 선진국에 비해 상당히 뒤떨어지는 것으로 보고되고 있다(교육과학기술부, 2008). 이러한 원천기술은 비단 나노제조기술 뿐만 아니라 나노기술의 안전성을 평가할 수 있는 기술도 포함된다. 국제적으로 나노물질의 안전성에 대한 관심이 커짐에 따라 이에 대한 다양한 연구가 빠르게 진행되고 있다. 따라서 본 연구에서는 수생태 나노독성연구동향을 파악하고자 최근까지 발표된 어류, 물벼룩, 조류에 대한 SCI(E)급 연구논문 48편을 대상으로 연구동향을 심층적으로 분석하였다.

2. 나노물질의 수생태 독성영향

나노물질에 대한 생태독성평가는 주로 수생생물을 대상으로 보고되고 있다. 나노독성연구의 초기인 2000년대 중반에는 탄소계 나노물질인 Fullerene (C_{60}), Single-Wall Nanotube (SWNT), Multi-Wall Nanotube (MWNT)에 대한 연구가 주를 이루었고 그 이후부터 차츰 ZnO, TiO_2 , Cu와 같은 금속계 나노물질에 대한 연구가 보고되고 있다.

2.1. 탄소계 나노물질

탄소계 나노물질인 C_{60} , SWNT, MWNT에 관한연구는 수집한 논문 중 36%로 가장 높은 비율을 차지했다(Table 1). 이중 C_{60} 는 나노물질에 대한 독성연구 초기부터 가장 많이 적용된 물질이다. Oberdörster (2004)는 C_{60} 에 노출시킨 largemouth bass의 뇌에서 산화적 스트레스를 발견하였다. Lovorn and Klaper (2006)는 *Daphnia magna*를 두 가지 방법에 의해 C_{60} 를 분산한 용액에 노출 실험하였는데 첫 번째 방법은 C_{60} 를 물에 넣은 후 30분간 sonication하였고, 두 번째 방법은 C_{60} 를 THF에 용해시킨 후 THF를 다시 증발시킨 후 여과하여 실험한 것이다. 그 결과 THF에 용해한 후 여과한 실험군의 LC50가 460 ppm, 물에 용해한 후

sonication한 실험군은 7.9 ppm로 THF를 이용한 경우 높은 독성을 나타내었다. 한편 Henry 등(2007)은 zebrafish를 이용한 실험에서 C_{60} 의 용매로 THF를 이용할 경우 THF의 부산물인 γ -Butyrolactone의 독성영향이 야기될 수 있음 시사 하였다.

또한 *Carassius auratus*을 이용한 실험에서 C_{60} 에 32일간 만성 노출하였을 때 체중과 체장이 감소하여 어류생장에 영향을 미치는 것이 보고되었으며(Zhu et al., 2008b), *Fundulus heteroclitus*의 경우 간에서 total glutathione이 증가하고 lipid peroxidation은 감소하는 것이 확인되었다(Blickley and McClellan-Green, 2008). Hydroxylated C_{60} 와 C_{60} 를 비교한 zebrafish연구에서는 hydroxylated C_{60} 가 C_{60} 보다 낮은 독성을 나타낸다고 보고되었다(Usenko et al., 2007; Zhu et al., 2007). *Daphnia magna*를 이용한 SWNT, MWNT, C_{60} , carbon black의 4가지 탄소계 나노물질에 대한 독성실험에서 각 LC50가 2.425, 22.751, 10.515, 61.547 mg/L로 SWNT가 가장 높은 독성을 나타냈으며 carbon black이 4가지 탄소계 나노물질 중 가장 낮은 독성을 나타내었다(Zhu et al., 2009b). Zebrafish를 이용한 SWNT, MWNT, Carbon black 3가지 탄소계 나노물질연구결과에서도 SWNT의 경우 120 mg/L, MWNT는 240 mg/L에서 부화지연이 확인되었으나 carbon black의 경우 영향을 미치지 않았다고 보고하고 있다(Cheng et al., 2007). Smith 등 (2007)은 SWNT가 rainbow trout의 신체 기관에 미치는 영향에 대해 연구하였는데 아가미와 간의 total glutathion level이 증가하였고, 뇌에 동맥류가 발생하거나 소뇌가 부었으며 trout의 경우 호흡기 독성이 야기 되었다고 보고하였다.

탄소계 나노물질에 대한 독성연구의 상당수는 물에 용해되지 않는 나노물질을 분산시키기 위해 THF(Henry et al., 2007; Lovorn and Klaper, 2006; Lovorn et al., 2007; Oberdörster, 2004; Oberdörster et al., 2006; Zhu et al., 2007)와 에탄올(Dhawan et al., 2006)과 같은 용매를 이용하거나 장기간 물에 교반(Henry et al., 2007; Oberdörster et al., 2006)하여 사용하고 있다. 그러나 THF와 같은 용매를 이

Table 1. Studies on nanoecotoxicity using fish, water flea, and algae

Test NP	Test speceis			Note	Country	Reference
	Fish	Water flea	Algae			
C ₆₀	<i>M. salmoides</i> (juvenile)			Oxidative stress of largemouth bass exposed to C ₆₀	USA	Oberdörster, 2004
ZnO, TiO ₂ , SiO ₂		<i>D. magna</i>		Comparison of toxicity of three metal oxide nanoparticle using <i>D. magna</i>	USA	Adams et al., 2006
C ₆₀ , TiO ₂		<i>D. magna</i>		Assessment ecotoxicity of TiO ₂ using <i>D. magna</i>	USA	Lovern and Klaper, 2006
Fluorescence nanoparticle	<i>O. latipes</i> (embryo)			Investigation of nanoparticles distribution in <i>O. latipes</i> embryo using fluorescence nanoparticle	Japan	Kashiwada, 2006
TiO ₂		<i>D. magna</i>	<i>D. subspicatus</i>	Phototoxicity of TiO ₂ using algae assay	Germany	Hund-Rinke and Simon, 2006
C ₆₀	<i>P. promelas</i> (adult), <i>O. latipes</i> (adult)	<i>D. magna</i>		Acute toxicity of water soluble C ₆₀	USA	Oberdörster et al., 2006
C ₆₀	<i>P. promelas</i>	<i>D. magna</i>		Adverse effect of C ₆₀ to <i>D. magna</i> and feathed minnow	USA	Zhu et al., 2006
C ₆₀	<i>D. rerio</i> (larval)			Toxicity of C ₆₀ in water and C ₆₀ in THF to zebrafish	USA	Henry et al., 2007
C ₆₀ , C ₆₀ HxC ₇₀ Hx, TiO ₂		<i>D. magna</i>		Assessment of behavior and physiological effect of <i>D. magna</i> exposed to C ₆₀	USA	Lovern et al., 2007
C ₆₀ , Fullerol	<i>D. rerio</i> (embryo)			Zebrafish embryo development toxicity exposed to C ₆₀	China& USA	Zhu et al., 2007
PAMAM (demdrimer)	<i>D. rerio</i> (embryo)			Zebrafish embryo development toxicity exposed to dendrimer (PAMAM)	USA	Heiden et al., 2007
SWCNT	<i>D. rerio</i> (embryo)			Zebrafish embryo development toxicity exposed to SWNT	China& France	Cheng et al., 2007
TiO ₂	<i>C. carpio</i>			Effect of TiO ₂ enhanced Cd accumulated in Carp	China& USA	Zhang et al., 2007
Cu	<i>D. rerio</i> (adult)			Acute toxicity of copper nanoparticle to zebrafish	USA	Griffitt et al., 2007
SWNT		<i>D. magna</i>		Biomodification of SWNT by <i>D. magna</i>	USA	Roberts et al., 2007
C ₆₀ ,C70, hydroxylated C ₆₀	<i>D. rerio</i> (embryo)			Toxicity of C ₆₀ and C70 to zebrafish	USA	Usenko et al., 2007
Ag	<i>D. rerio</i> (embryo)			Effect of silve nanoparticle in zebrafish embryo development	USA	Lee et al., 2007
SWNT	<i>O. mykiss</i> (Juvenile)			Toxicity effect of SWNT to rainbow trout	UK	Smith et al., 2007
QD		<i>C. dubia</i>		Bioaccumulation of quantum dot in <i>C. dubia</i>	USA	Ingle et al., 2008
QD		<i>C. dubia</i>	<i>P. subcapitata</i>	Food chain transfer using quantum dot	USA	Bouldin et al., 2008
TiO ₂ , ZnO, Al ₂ O ₃	<i>D. rerio</i> (embryo)			Effect of several nanoparticle in zebrafish embryo development	China	Zhu et al., 2008a
SiO ₂			<i>P. subcapitata</i>	Assessment of nanoparticle toxicity on surface and mass basis	Belgium	Van Hoecke et al., 2008
Cu, Ag, Ni, Co, Al, TiO ₂	<i>D. rerio</i> (fry)	<i>C. dubia</i> , <i>D. pulex</i>	<i>P. subcapitata</i>	Trophic level toxicity test using freshwater organisms	USA	Griffitt et al., 2008
Au		<i>D. magna</i>		Bioaccumulation of gold nanoparticle in <i>D. magna</i>	USA	Lovern et al., 2008
Se	<i>O. latipes</i> (adult)			Comparison of toxicity of nanoparticle and ion	China	Li et al., 2008
MWNT, CB		<i>C. dubia</i>		Toxicity of MWNT in <i>C. dubia</i>	USA	Kennedy et al., 2008

Table 1. Studies on nanoecotoxicity using fish, water flea, and algae (continued)

Test NP	Test speceis			Note	Country	Reference
	Fish	Water flea	Algae			
C ₆₀	<i>C. auratus</i> (Juvenile)			Chronic toxicity of fish exposed to C ₆₀	China& USA	Zhu et al., 2008b
SiO ₂			<i>C. kessleri</i>	Comparison of toxicity dependent on nanoparticle size	Japan	Fujiwara et al., 2008
C ₆₀		<i>D. magna</i>	<i>P. subcapitata</i>	Toxicity of C ₆₀ as contaminant carrier	Denmark	Baun et al., 2008
C ₆₀	<i>F. heteroclitus</i> (embryo, larvae, adult)			Toxicity of C ₆₀ to <i>F. heteroclitus</i>	USA	Blickley and McClellan-Green, 2008
ZnO, TiO ₂ , CuO		<i>D. magna</i>		Metal oxide nanoparticle and bulk material toxicity to <i>D. magna</i>	Estonia	Heinlaan et al., 2008
Ag	<i>D. rerio</i> (embryo)			Effect of silve nanoparticle in zebrafish embryo development	Singapore	Asharani et al., 2008
Ag			<i>C. reinhardtii</i>	Effect of silver nanoparticle to algae	Spain	Navarro et al., 2008
TiO ₂ , ZnO		<i>D. magna</i>		Comparison of toxicity of nano and bulk using <i>D. magna</i>	Germany	Wiench et al., 2009
TiO ₂	<i>P. promelas</i>	<i>C. dubia</i> , <i>D. pulex</i>	<i>P. subcapitata</i>	Toxicity effect of TiO ₂ to aquatic organisms	USA	Hall et al., 2009
C ₆₀ , SWNT, MWNT, CB, ZnO, TiO ₂ , Al ₂ O ₃		<i>D. magna</i>		Six nanoparticle toxicity using <i>D. magna</i>	China	Zhu et al., 2009b
Ag, CeO ₂	<i>C. carpio</i>	<i>D. magna</i>		Comparison of cerium oxide and silver uptake by aquatic organisms	UK	Gaiser et al., 2009
C ₆₀		<i>D. magna</i>		Toxicity of water stable C ₆₀ in <i>D. magna</i>	China& USA	Tao et al., 2009
Fe	<i>O. latpes</i> (adult)			Toxicity and oxidation stress of iron nanoparticle to <i>O. latipes</i>	China	Li et al., 2009
Ag	<i>O. latpes</i> (adult)			Effect of silver nanoparticle on <i>O. latipes</i> by studying of stress related gene	Korea	Chae et al., 2009
CeO ₂ , SiO ₂ , TiO ₂		<i>D. magna</i>		Geneotoxicity and ecotoxicity of three nanoparticles	Korea	Lee et al., 2009
PNIPAM, NIPAM/BAM		<i>D. magna</i>	<i>P. subcapitata</i>	Assessment of copolymer nanoparticle toxicity using battery assay	Ireland	Naha et al., 2009
QD	<i>D. rerio</i> (embryo)			Zebrafish embryo development toxicity exposed to quantum dot	USA	King-Heiden et al., 2009
C ₆₀	<i>P. promelas</i>	<i>C. dubia</i>		Toxicity of metal impurities from C ₆₀	USA	Hull et al., 2009
ZnO	<i>D. rerio</i> (embryo)			Effect of ZnO nanoparticle in zebrafish embryo development	USA	Zhu et al., 2009a
Ag, Au	<i>D. rerio</i> (embryo)			Toxicity of dependent on Au and Ag nanoparticles sizes	USA	Bar-Ilan et al., 2009
CuO, ZnO, TiO ₂			<i>P. subcapitata</i>	Toxicity of three metal oxide nanoparticle to algae	Estonia	Aruoja et al., 2009
ZnO	<i>D. rerio</i> (embryo)			Zebrafish embryo development toxicity exposed to ZnO nanoparticle	China	Bai et al., 2009

용한 경우 나노물질의 독성보다 용매로 인한 독성이 야기된다는 문제가 있다(Lyon et al., 2006; Oberdörster et al., 2006). 따라서 최근 독성이 야기되는 용매를 이용하지 않고 천연유기물질(Natural Organic Matter, NOM)을 분산제로 이용하여 실험한 결과들이 보고되고 있다(Kennedy et al., 2008).

2.2. 금속계 나노물질

금속계 나노물질에 대한 연구는 TiO₂, SiO₂, Ag, ZnO, Cu, Au, CuO, Al₂O₃의 순으로 많은 연구들이 보고되었다. Adams 등(2006)은 TiO₂, SiO₂, ZnO에 대한 *D. magna*의 독성을 비교하였는데 ZnO가 가장 높은 독성을 나타내었다고 보고하고 있다. Hall 등(2009)은 어류, 물벼룩, 조류 등

다양한 수서생물을 대상으로 TiO₂의 독성을 평가하였다. 그 결과 fathead minnow가 가장 낮은 독성을 나타냈으며 *Ceriodaphnia dubia*, *Daphnia pulex*, *Pseudokirchneriella subcapitata* 순으로 낮은 독성을 나타냈다. 한편 Wiench 등 (2009)은 *D. magna*를 대상으로 TiO₂와 ZnO의 입자크기별 (나노입자와 벌크입자), 다양한 시험배지(OECD M4 medium, pond water, spring water), 배지내 나노입자 분산방법 (ultrasonication, stir, aging)에 따른 독성을 연구하였다. 그러나 TiO₂의 경우 몇몇 연구이외에는 대부분의 연구에서 유의한 독성영향이 관찰되지 않았다고 보고되었다(Griffitt et al., 2008; Heinlaan et al., 2008; Lee et al., 2009; Lovern et al., 2007; Zhu et al., 2008a). 한편 Hund-Rinke and Simon (2006)은 *Desmodemus subspicatus*와 *D. magna*를 이용하여 광촉매제인 TiO₂의 광활성으로 인한 독성영향을 평가하였다. ZnO의 경우 zebrafish embryo의 생존과 부화율에 영향을 미치고(Zhu et al., 2008b), 부화를 지연시키며 부화한 치어의 체장감소, 꼬리기형을 야기했다는 연구결과들이 있으며(Bai et al., 2009), *P. subcapitata*를 이용한 연구에서는 72hr NOEC값이 0.017 mg/L, EC50값이 0.042 mg/L로 낮은 농도에서 독성이 관찰되었다(Aruoja et al., 2009). Zebrafish 성체를 이용한 Cu 급성독성실험에서 48hr-LC50값이 1.5 mg/L로 도출되었고, 조직적 생화학분석을 통해 Cu의 표적장기가 아가미로 확인되었다(Griffitt et al., 2007). 한편 Griffitt 등(2008)은 zebrafish fry, *D. pulex*, *C. dubia*, *P. subcapitata* 등 수생태계 영양단계를 고려한 생물종을 대상으로 6가지 금속계 나노입자(Ag, Cu, Al, Co, Ni, TiO₂)에 대한 독성을 비교하였다. 여과섭식자인 물벼룩류(*D. pulex*, *C. dubia*)가 zebrafish에 비해 민감한 반응을 나타냈고 zebrafish의 경우 Cu가 가장 높은 독성을, 그 외 물벼룩류와 조류에서는 Ag가 가장 높은 독성을 나타냈다. Ag에 노출시킨 *Oryzias latipes*에서 세포 및 DNA손상, 발암, 산화스트레스등이 관찰되었다는 보고가 있다(Chae et al., 2009). 한편 Laban 등(2010)은 제조사가 다른 두가지 은나노입자를 이용하여 sonication과 stir 등 분산방식으로 인한 독성차이를 비교하였다. 제조사에 따른 독성차이는 관찰되지 않았으나 분산방법에 따라 유의한 독성 차이가 관찰되었다.

2.3. 기타 나노물질

나노독성연구의 대부분은 탄소계 나노물질과 금속계 나노물질에 대한 연구이나 그 이외에 Quantum dots(QD), Fluorescence nanoparticle, dendrimer, polymer등에 대한 연구가 있다. QD의 경우 형광을 발하기 때문에 축적여부 관찰이 용이하다. Bouldin 등(2008)은 QD에 노출시킨 *P. subcapitata*를 *C. dubia*에 먹이로 공급하여 food chain transfer를 관찰하였다. 그러나 QD는 Zn, Cd와 같은 중금속으로 구성되어 있어 QD가 깨지면서 방출되는 중금속 독성에 대한 문제가 야기되며 이로 인해 생태계 영양단계를 통해 이동하면 biomagnification으로 인해 상위수준의 생물체에 더 큰 위해성이 야기될 수 있다. 한편 Kashiwada (2006)는

형광나노물질을 이용하여 *O. latipes*의 수정란과 larvae내에 축적양상을 관찰하였다. 형광나노물질은 주로 수정란의 난막과 내부의 oil drop부분에 축적되었으며, 부화한 치어의 경우 간과 쓸개에서 관찰되었다. Naha 등(2009)은 copolymer를 이용하여 독성영향은 노출매체에서의 zeta potential과 상관관계가 있다고 보고하였다.

3. 연구동향 분석

나노생태독성연구는 2004년을 시작으로 2006년 6편, 2007년 11편, 2008년 15편, 2009년 15편 등 꾸준히 증가하는 추세에 있으며 인간의 생활에 많이 이용되는 나노물질을 중심으로 보고되고 있다(Fig. 2.). 본 연구에서 수집한 48편의 논문중 국가별 공동연구를 포함하여 51%는 미국에서 수행된 연구였으며 중국(19%), 에스토니아, 한국, 일본, 독일, 영국(각 4%), 프랑스, 덴마크, 아일랜드, 벨기에, 싱가포르, 스페인(각 2%)등에서 연구가 보고되었다(Fig 3).

탄소계 나노물질은 C₆₀, SWNT, MWNT에 대한 연구가 있으며, 금속계 나노물질은 TiO₂, ZnO, Cu, Ag 등 다양한 나노물질을 대상으로 하고 있다. 또한 기타 나노물질로는 QD, dendrimer, polymer등에 대한 연구가 있다. 대부분의 나노물질은 비수용성으로 시험매체내 고루 분포시키고자 다양한 방법을 적용하고 있었다. 화학적 방법으로는 THF, ethanol, toluene과 같은 용매를 이용하거나 물리적 분산방법으로는 sonication을 하거나 장시간 교반(stir)하는 방법 등을 이용하고 있었다. 용매를 이용한 화학적 방법은 나노독성연구 초기에 많이 이용되었으나 나노입자의 독성보다 용매로 인한 독성이 야기된다는 문제점이 있어 최근에는 sonication을 이용하거나 장시간 교반시키는 방법을 주로 이용하고 있다.

한편 탄소계 나노물질과 달리 금속계 나노물질은 분산방법에 따라 혹은 노출기간에 따라 지속적으로 유해한 중금속 이온을 방출한다는 문제점이 있다. 연구초기에는 이러한 문제점을 크게 고려하지 않았으나 최근에는 나노입자의 시험농도에서 이온화 경향을 측정하여 독성결과가 나노입자에 의한 것인지 나노입자로부터 이온화된 이온 독성인지를 동시에 평가하고 있는 추세이다. 그 외에 나노입자의 물리 화학적 독성이 질량이 아닌 입자표면적에 따른다는 연구나 zeta potential이 독성과 상관관계가 있다는 연구들이 있다.

어류와 물벼룩은 대표적인 수서생태 독성시험종으로 나노독성연구에서도 다른 생물종에 비해 비교적 많은 독성자료가 보고되고 있었다. 본 연구에서 수집한 독성자료 중 어류를 대상으로 한 연구는 47%, 물벼룩 37%, 조류 17%이었다. 어류의 경우 zebrafish (*Danio rerio*)를 대상한 연구가 가장 많았으며, 그 외에 medaka(*Oryzias latipes*), largemouth bass(*Micropterus salmoides*), fathead minnow(*Pimephales promelas*), rainbow trout(*Oncirhynchus mykiss*), carp (*Cyprinus carpio*), goldfish(*Carassius auratus*), mummichog (*Fundulus heteroclitus*)에 관한 연구가 보고되었다. 어류를 대상으로 한 연구들의 상당수는 수정란을 이용하여 부화 및 발달독성을 평가하고 있었고 치어나 성어를 이용한 연

구들은 유전자 발현이나 또는 생체내 축적, 각 신체기관별 산화스트레스를 평가하고 있었다. 물벼룩의 경우 *Daphnia magna*, *Ceriodaphnia dubia*, *Daphnia pulex* 을 대상으로 한 연구가 있었으며 조류의 경우 *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Chlorella kessleri*, *Chlamydomonas reinhardtii*, *Dexmodesmus subspicatus* 에 대한 연구가 보고되었다.

4. 결론

본 연구에서는 어류, 물벼룩, 조류에 대한 48편의 나노수생태독성연구를 탄소계 나노물질, 금속계 나노물질, 기타 나노물질로 구분하여 연구동향을 분석하였다. 나노독성 연구는 입자의 물리화학적 특성, 이온화여부, 시험배지 내 분산 방법 등에 따라 결과가 상이하기 때문에 이러한 특성을 고려하여 독성실험이 수행되어야 할 것으로 판단된다. 또한 국내에서 수행된 연구는 한두편에 불과하여 국제적으로 진행되고 있는 추세에 비추어 볼 때 연구초입으로 볼 수 있다. 그러나 국제적으로 나노기술에 대한 환경규제 실시를 위한 움직임이 있으므로 우리나라도 지속적인 연구를 통해 나노기술의 안전성 평가기반을 확보해 가야할 것이다.

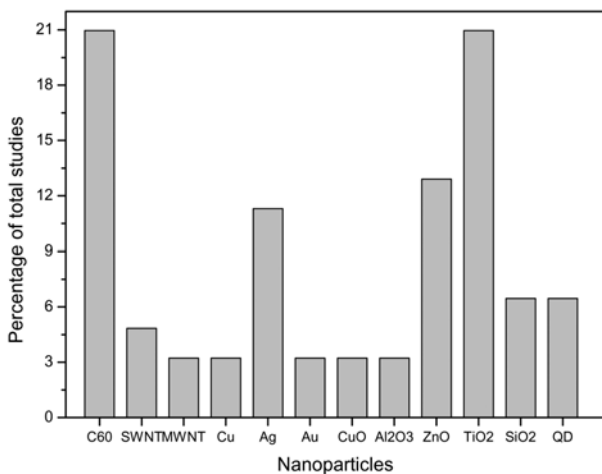


Fig. 2. Studies for nanoecotoxicology as related with NP species.

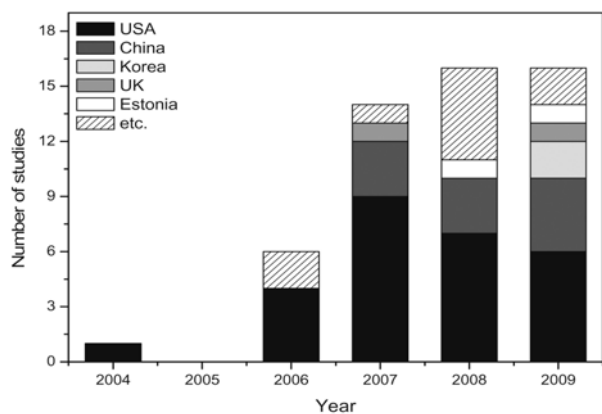


Fig. 3. Studies for nanotoxicology as related with countries and years.

사 사

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(과제번호 2009-0079204).

참고문헌

- 교육과학기술부(2008). 국가나노기술지도.
- Adams, L. K., Lyon, D. Y., McIntosh, A., and Alvarez, P. J. (2006). Comparative toxicity of nano-scale TiO₂, SiO₂, and ZnO water suspensions. *Water Sci. Technol.*, **54**, pp. 327-334.
- Aruoja, V., Dubourguier, H.-C., Kasemets, K., and Kahru, A. (2009). Toxicity of nanoparticles of CuO, ZnO and TiO₂ to microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Sci. Total Environ.*, **407**, pp. 1461-1468.
- Asharani, P. V., Wu, Y. L., Gong, Z., and Valiyaveetil, S. (2008). Toxicity of silver nanoparticles in zebrafish models. *Nanotechnology*, doi:10.1088/0957-4484/19/25/255102
- Bai, W., Zhang, Z., Tian, W., He, X., Ma, Y., Zhao, Y., and Chai, Z. (2009). Toxicity of zinc oxide nanoparticles to zebrafish embryo: a physicochemical study of toxicity mechanism. *J. Nanopart. Res.*, DOI 10.1007/s11051-009-9740-9.
- Bar-Ilan, O., Albercht, R. M., Fako, V. E., and Furgeson, D. Y. (2009). Toxicity assessments of multisized gold and silver nanoparticles in zebrafish embryos. *Small*, **5**(16), pp. 1897-1910.
- Baun, A., Sørensen, S. N., Rasmussen, R. F., Hartmann, N. B., and Koch, C. B. (2008). Toxicity and bioaccumulation of xenobiotic organic compounds in the presence of aqueous suspensions of aggregates of nano-C60. *Aquatic Toxicol.*, **86**, pp. 379-387.
- Blickley, T. M. and McClellan-Green, P. (2008). Toxicity of aqueous fullerene in adult and larval *Fundulus heteroclitus*. *Environ. Toxicol. Chem.*, **27**, pp. 1964-1971.
- Bouldin, J. L., Ingle, T. M., Sengupta, A., Alexander, R., Hannigan, R. E., and Buchanan, R. A. (2008). Aqueous toxicity and food chain transfer of quantum dots in freshwater algae and *Ceriodaphnia dubia*. *Environ. Toxicol. Chem.*, **27**(9), pp. 1958-1963.
- Brunner, T. J., Wick, P., Manser, P., Spohn, P., Grass, R. N., Limbach, L. K., Bruinink, A., and Stark, W. J. (2006). In vitro cytotoxicity of oxide nanoparticles: comparison to asbestos, silica, and the effect of particle solubility. *Environ. Sci. Technol.*, **40**(14), pp. 4374-4381.
- Chae, Y. J., Pham, C. H., Lee, J., Bae, E., Yi, J., and Gu, M. B. (2009). Evaluation of the toxic impact of silver nanoparticles on Japanese medaka (*Oryzias latipes*). *Aquatic Toxicol.*, **94**, pp. 320-327.
- Cheng, J., Flahaut, E., and Cheng, S. H. (2007). Effect of carbon nanotubes on developing zebrafish (*Danio rerio*) embryos. *Environ. Toxicol. Chem.*, **26**(4), pp. 708-716.
- Dhawan, A., Taurozzi, J. S., Pandey, A. K., Shan, W., Miller, S. M., Hashsham, S. A., and Tarabara, V. V. (2006).

- Stable colloidal dispersions of C60 fullerenes in water: Evidence for genotoxicity. *Environ. Sci. Technol.*, **40**(23), pp. 7394-7401.
- Fujiwara, K., Suematsu, H., Kiyomiya, E., Aoki, M., Sato, M., and Moritoki, N. (2008). Size-dependent toxicity of silica nano-particles to *Chlorella kessleri*. *J. Environ. Sci. Health A*, **43**, pp. 1167-1173.
- Gaiser, B. K., Fernandes, T. F., Jepson, M., Lead, J. R., Tyler, C. R., and Stone, V. (2009). Assessing exposure, uptake, and toxicity, of silver and cerium dioxide nanoparticles from contaminated environments. *Environ. Health*, doi:10.1186/1476-069X-8-S1-S2
- Griffitt, R. J., Luo, J., Gao, J., Bonzongo, J.-C., and Barber, D. S. (2008). Effects of particle composition and species on toxicity of metallic nanomaterials in aquatic organisms. *Environ. Toxicol. Chem.*, **27**(9), pp. 1972-1978.
- Griffitt, R. J., Weil, R., Hyndman, K. A., Denslow, N. D., Powers, K., Taylor, D., and Barber, D. S. (2007). Exposure to copper nanoparticles causes gill injury and acute lethality in zebrafish (*Danio rerio*). *Environ. Sci. Technol.*, **41**, pp. 8178-8186.
- Hall, S., Bradley, T., Moore, J. T., Kuykindall, T., and Minella, L. (2009). Acute and chronic toxicity of nano-scale TiO₂ particles to freshwater fish, cladocerans, and green algae, and effects of organic and inorganic substrate on TiO₂ toxicity. *Nanotoxicology*, **1**, pp. 1-7.
- Heiden, T. C. K., Dengler, E., Kao, W. J., Heideman, W., and Peterson, R. E. (2007). Developmental toxicity of low generation PAMAM dendrimers in zebrafish. *Toxicol. Appl. Pharm.*, **225**, pp. 70-79.
- Heinlaan, M., Ivask, A., Blinova, I., Dubourguier, H.-C., and Kahru, A. (2008). Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO₂ to bacteria *Vibrio fischeri* and crustaceans *Daphnia magna* and *Thamnocephalus platyurus*. *Chemosphere*, **71**, pp. 1308-1316.
- Henry, B. T., Menn, F.-M., Fleming, J. T., Wilgus, J., Compton, R. N., and Sayler, G. S. (2007). Attributing effects of aqueous C60 nano-aggregates to tetrahydrofuran decomposition products in larval zebrafish by assessment of gene expression. *Environ. Health Persp.*, **115**(7), pp. 1059-1065.
- Hoet, P. H. M., Brüske-Hohlfeld, I., and Salata, O. V. (2004). Nanoparticles-known and unknown health risks. *J. Nanotechnol.*, **2**(12), pp. 1-15. doi:10.1186/1477-3155-2-12.
- Hull, M. S., Kennedy, A. J., Steevens, J. A., Bednar, A. J., Weiss, C. A., and Vikesland, P. J. (2009). Release of metal impurities from carbon nanomaterials influences aquatic toxicity. *Environ. Sci. Technol.*, **43**, pp. 4169-4174.
- Hund-Rinke, K. and Simon, M. (2006). Ecotoxic Effect of Photocatalytic Active Nanoparticles (TiO₂) on Algae and Daphnids. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **1**, pp. 1-8.
- Ingle, T. M., Alexander, R., Bouldin, J., and Buchanam, R. A. (2008). Absorption of semiconductor nanocrystals by the aquatic invertebrate *Ceriodaphnia dubia*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **81**, pp. 249-252.
- Kashiwada, S. (2006). Distribution of nanoparticles in the see-through medaka (*Oryzias latipes*). *Environ. Health Persp.*, **114**(11), pp. 1697-1702.
- Kennedy, A. J., Hull, M. S., Steevens, J. A., Dontsova, K. M., Chappell, M. A., Gunter, J. C., and Weiss, C. A. (2008). Factors influencing the partitioning and toxicity of nanotubes in the aquatic environment. *Environ. Toxicol. Chem.*, **27**(9), pp. 1932-1941.
- King-Heiden, T. C., Wicinski, P. N., Mangham, A. N., Metz, K. M., Nesbit, D., Pedersen, J. A., Hamers, R. J., Heideman, W., and Peterson, R. E. (2009). Quantum dot nanotoxicity assessment using the zebrafish embryo. *Environ. Sci. Technol.*, **43**, pp. 1605-1611.
- Laban, G., Nies, L. F., Turco, R. F., Bickham, J. W., and Sepúlveda, M. S. (2010). The effects of silver nanoparticles on fathead minnow (*Pimephales promelas*) embryos. *Ecotoxicology*, **19**, pp. 185-195.
- Lee, K. J., Nallathamby, P. D., Browning, L. M., Osgood, C. J., and Xu, X.-H. N. (2007). In Vivo Imaging of Transport and Biocompatibility of Single Silver Nanoparticles in Early Development of Zebrafish Embryos. *ACS Nano*, **1**(2), pp. 133-143.
- Lee, S.-W., Kim, S.-M., and Choi, J. (2009). Genotoxicity and ecotoxicity assays using the freshwater crustacean *Daphnia magna* and the larva of the aquatic midge *Chironomus riparius* to screen the ecological risks of nanoparticle exposure. *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, **28**, pp. 86-91.
- Lee, W.-M., An, Y.-J., Yoon, H., and Kwon, J.-S. (2008). Toxicity and bioavailability of copper nanoparticles to the terrestrial plants mung bean (*Phaseolus radiatus*) and wheat (*Triticum aestivum*): Plant agar test for water-insoluble nanoparticles. *Environ. Toxicol. Chem.*, **27**(9), pp. 1915-1921.
- Li, H., Zhang, J., Wang, T., Luo, W., Zhou, Q., and Jiang, G. (2008). Elemental selenium particles at nano-size (nano-Se) are more toxic to Medaka (*O. latipes*) as a consequence of hyper-accumulation of selenium: A comparison with sodium selenite. *Aquatic Toxicol.*, **89**, pp. 251-256.
- Li, H., Zhou, Q., Wu, Y., Fu, J., Wang, T., and Jiang, G. (2009). Effects of waterborne nano-iron on medaka (*Oryzias latipes*): Antioxidant enzymatic activity, lipid peroxidation and histopathology. *Ecotoxicol. Environ. Safety*, **72**, pp. 684-692.
- Lin, D. and Xing, B. (2007). Phytotoxicity of nanoparticles: Inhibition of seed germination and root growth. *Environ. Pollut.*, **150**(2), pp. 243-250.
- Lovern, S. and Klaper, R. (2006). *Daphnia magna* mortality when exposed to titanium dioxide and fullerene (C60) nanoparticles. *Environ. Toxicol. Chem.*, **25**(4), pp. 1132-1137.
- Lovern, S. B., Owen, H. A., and Klaper, R. (2008). Electron microscopy of gold nanoparticle intake in the gut of *Daphnia magna*. *Nanotoxicology*, **2**(1), pp. 43-48.
- Lovern, S. B., Strickler, J. R., and Klaper, R. (2007). Behavioral and physiological changes in *Daphnia magna* when exposed to nanoparticle suspensions (Titanium Dioxide, Nano-C60, and C60HxC70Hx). *Environ. Sci. Technol.*, **41**, pp. 4465-4470.
- Lyon, D. Y., Adams, L. K., Falkner, J. C., and Alvarez, P. J. J. (2006). Antibacterial activity of fullerene water suspensions: Effects of preparation method and particle size. *Environ. Sci. Technol.*, **40**(14), pp. 4360-4366.
- Moore, M. N. (2006). Do nanoparticles present ecotoxicolo-

- gical risks for the health of the aquatic environment? *Environ. Int.*, **32**(8), pp. 967-976.
- Naha, P. C., Casey, A., Tenuta, T., Lynch, I., Dawson, K. A., Byrne, H. J., and Davoren, M. (2009). Preparation, characterization of NIPAM and NIPAM/BAM copolymer. *Aquatic Toxicol.*, **92**, pp. 146-154.
- Navarro, E., Piccapietra, F., Wagner, B., Marconi, F., Kaegi, R., Odzak, N., Sigg, L., and Behra, R. (2008). Toxicity of Silver Nanoparticles to *Chlamydomonas reinhardtii*. *Environ. Sci. Technol.*, **42**, pp. 8959-8964.
- Nel, A., Xia, T., Mädler, L., and Li, N. (2006). Toxic potential of materials at the nanolevel. *Science*, **311**(5761), pp. 622-627.
- Oberdörster, E. (2004). Manufactured nanomaterials (fullerenes, C60) induce oxidative stress in the brain of juvenile largemouth bass. *Environ. Health Persp.*, **112**(10), pp. 1058-1062.
- Oberdörster, E., Zhu, S., Blickley, T. M., McClellan-Green, P., and Haasch, M. L. (2006). Ecotoxicology of carbon-based engineered nanoparticles: Effects of fullerene (C60) on aquatic organisms. *Carbon*, **44**, pp. 1112-1120.
- Roberts, A. P., Mount, A. S., Seda, B., Souther, J., Qiao, R., Lin, S., Ke, P., Rao, A. M., and Klaine, S. J. (2007). In vivo biomodification of lipid-coated nanotubes by *Daphnia magna*. *Environ. Sci. Technol.*, **41**, pp. 3025-3029.
- Smith, C. J., Shaw, B. J., and Handy, R. D. (2007). Toxicity of single walled carbon nanotubes to rainbow trout, (*Oncorhynchus mykiss*): Respiratory toxicity, organ pathologies, and other physiological effects. *Aquatic Toxicol.*, **82**, pp. 94-109.
- Tao, X., Fortner, J. D., Zhang, B., He, Y., Chen, Y., and Hughes, J. B. (2009). Effect of aqueous stable fullerene nanocrystals (nC60) on *Daphnia magna*: Evaluation of sublethal reproductive responses and accumulation. *Chemosphere*, **77**, pp. 1482-1487.
- UBA(Umwelt Bundes Amt)(2006). Nanotechnology: Opportunities and risks for humans and the environment.
- Usenko, C. Y., Harper, S. L., and Tanguay, R. L. (2007). In vivo evaluation of carbon fullerene toxicity using embryo zebrafish. *Carbon*, **45**, pp. 1891-1898.
- Van Hoecke, K., De Schampelaere, K. A., Van der Meeren, P., Lucas, S., and Janssen, C. R. (2008). Ecotoxicity of silica nanoparticles to the green alga *Pseudokirchneriella subcapitata*: importance of surface area. *Environ. Toxicol. Chem.*, **27**(9), pp. 1948-1957.
- Wiench, K., Wohlleben, W., Hisgen, V., Radke, K., Salinas, E., Zok, S., and Landsiedel, R. (2009). Acute and chronic effects of nano- and non-nano-scale TiO₂ and ZnO particles on mobility and reproduction of the freshwater invertebrate *Daphnia magna*. *Chemosphere*, **76**, pp. 1356-1365.
- Yang, L. and Watts, D. J. (2005). Particle surface characteristics may play an important role in phytotoxicity of alumina nanoparticles. *Toxicol. Lett.*, **158**, pp. 122-132.
- Zhang, X., Sun, H., Zhang, Z., Niu, Q., Chen, Y., and Crittenden, J. C. (2007). Enhanced bioaccumulation of cadmium in carp in the presence of titanium dioxide nanoparticles. *Chemosphere*, **67**(1), pp. 160-166.
- Zhu, S., Oberdörster, E., and Haasch, M. L. (2006). Toxicity of an engineered nanoparticle (fullerene, C60) in two aquatic species, *Daphnia* and fathead minnow. *Marine Environ. Res.*, **62**, pp. S5-S9.
- Zhu, X., Wang, J., Zhang, X., Chang, Y., and Chen, Y. (2009a). The impact of ZnO nanoparticle aggregates on the embryonic development of zebrafish (*Danio rerio*). *Nanotechnology*, doi:10.1088/0957-4484/20/19/195103.
- Zhu, X., Zhu, L., Chen, Y., and Tian, S. (2009b). Acute toxicities of six manufactured nanomaterial suspensions to *Daphnia magna*. *J. Nanopart. Res.*, **11**, pp. 67-75.
- Zhu, X., Zhu, L., Duan, Z., Qi, R., Li, Y., and Lang, Y. (2008a). Comparative toxicity of several metal oxide nanoparticle aqueous suspensions to Zebrafish (*Danio rerio*) early developmental stage. *J. Environ. Sci. Health A*, **43**(3), pp. 278-284.
- Zhu, X., Zhu, L., Lang, Y., and Chen, Y. (2008b). Oxidative stress and growth inhibition in the freshwater fish *Carassius auratus* induced by chronic exposure to sublethal fullerene aggregates. *Environ. Toxicol. Chem.*, **27**(9), pp. 1979-1985.
- Zhu, X., Zhu, L., Li, Y., Duan, Z., Chen, W., and Alvarez, P. J. J. (2007). Developmental toxicity in zebrafish (*Danio rerio*) embryos after exposure to manufactured nanomaterials: buckminsterfullerene aggregates (nC60) and fullerol. *Environ. Toxicol. Chem.*, **26**(5), pp. 976-979.