

해양으로 배출되는 실리콘계 소포제의 생태독성 연구

김태원* · 김영윤** · 박미옥***† · 전미해*** · 손민호**

*, ** 해양생태기술연구소, *** 부경대학교

A Study on the Eco-Toxicity of Silicone-Based Antifoaming Agents Discharging into Marine Environments

Tae Won Kim* · Young Ryun Kim** · MiOk Park***† · MiHae Jeon*** · Min Ho Son**

*, ** Marine Eco-Technology Institute, Busan 48520, Korea

*** Pukyong National University, Busan 48513, Korea

요약 : 본 연구는 실리콘계 소포제가 해양으로 배출되었을 때 소포제 내에 존재하는 주요 성분들이 해양 저서환경에 서식하는 생물에게 미치는 영향을 알아보기 위해 실리콘 및 알코올계 소포제에 대해 저서성단각류(*Monocorophium acherusicum*)와 발광박테리아(*Vibrio fischeri*)를 이용하여 해양생태독성실험을 수행하였고 실리콘계 소포제의 주요성분인 디메틸폴리실록산(PDMS)에 대한 수중생물 독성영향을 조사하였다. 실리콘 및 알코올계 소포제에 대한 발광박테리아와 저서성단각류를 이용한 독성실험결과, 실험생물별 독성영향은 발광박테리아가 저서성단각류에 비해 알코올계 소포제에서 최대 9배 까지 민감한 독성영향을 보였으며 소포제 종류별 독성영향은 실리콘계 소포제가 알코올계 소포제에 비해 최대 400배 이상 높은 독성영향이 나타났다. 실리콘계 소포제의 주요성분인 PDMS가 수중생물에 미치는 영향을 조사한 결과, 식물플랑크톤, 무척추동물 및 어류에 대한 반수치사농도(LC₅₀) 및 반수영향농도(EC₅₀) 값은 10 ~ 44,500 µg/L의 범위로 나타났다. 물질의 정성적인 특성을 나타내는 지표인 PBT(P: persistency, B: bioaccumulation, T: toxicity) 특성을 PDMS에 적용한 결과, 지속성(P)과 생물농축성(B)의 특성을 가지는 것으로 나타나 PDMS가 해양으로 배출될 경우 생물농축 및 먹이사슬을 통한 상위 영양단계로 축적될 가능성이 존재하며 저서생물에게 부정적인 영향을 미칠 수 있을 것으로 나타났다. 본 연구결과로 향후 실제 해양으로 배출되는 다양한 소포제가 해양생태계에 미치는 영향조사시 소포제 내 주요성분을 고려한 보다 객관적이고 과학적인 위해성평가에 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

핵심어 : 소포제, 디메틸폴리실록산, 생태독성실험, 반수치사농도, 반수영향농도

Abstract : In order to understand the effects of the main components of antifoaming agents on the marine benthic ecosystem when silicone-based antifoaming agents are discharged into marine environments, eco-toxicity testing was performed on silicone and alcohol-based antifoaming agent by using benthic amphipod (*Monocorophium acherusicum*) and luminescent bacteria (*Vibrio fischeri*). The toxic effects of Polydimethylsiloxane (PDMS) as a main component of silicone-based antifoaming agents on aquatic organisms were also researched. In the results of the eco-toxicity test, luminescent bacteria showed a maximum of 9 times more toxic effects than benthic amphipod for alcohol-based antifoaming agents, and silicone-based antifoaming agents showed a maximum of 400 times more toxic effects than alcohol-based. The LC₅₀ and EC₅₀ values of PDMS ranged from 10 to 44,500 µg/L in phytoplankton, invertebrate, and fish. In the results of applying PBT (P: persistency, B: bioaccumulation, T: toxicity) characteristics as an index showing the qualitative characteristics of PDMS, persistency (P) and bioaccumulation (B) were confirmed. Thus, when PDMS is discharged to marine environments, it could accumulate in the upper trophic level through bioaccumulation and the food chain, which could have negative effects on benthic organisms. The results of this study may be used for objective and scientific risk assessment, considering the major components of antifoaming agents when investigating the effects of various discharged antifoaming agents in marine ecosystem.

Key Words : Antifoaming Agent, Polydimethylsiloxane (PDMS), Eco-Toxicity Testing, LC₅₀, EC₅₀

* First Author : twkim@marine-eco.co.kr, 051-611-4271

† Corresponding Author : mopark@pknu.ac.kr, 051-629-6675

1. 서론

현재까지 국내 화력 및 원자력 발전소는 발전 과정에서 발생하는 고열을 식히는 냉각공정에서 대량으로 필요로 하는 냉각수의 수요를 충족시키기 위하여 대부분 해안가를 중심으로 건설되었다. 냉각공정에서 끌어들이는 바닷물은 열을 식힌 후 다시 바다로 배출되며 이때 온배수와 자연해수의 온도차에 의해 방류지역의 표층에 거품이 발생한다(Kim et al., 2000; Kim et al., 2008). 이렇게 생성된 거품은 미관상 시각적 공해를 유발하고 인근 주민들의 민원 발생 등 다양한 부정적인 영향으로 인해 발전소에서는 다양한 방법으로 거품을 제거하고 있다. 거품을 제거하는 방법에는 기계적 방법, 열을 이용하는 방법 및 화학적 처리법 등 다양하게 존재하지만 소요 비용 및 제거 효과 등을 고려하여 현재까지는 소포제(消泡劑, antifoaming agent)를 이용한 화학적 처리법이 많이 사용되고 있다(Ross and Morrison, 1988; Kim, 2010).

국내에서 시판되는 대부분의 소포제는 생성된 거품을 제거하는 파포(破泡)작용과 거품 생성 자체를 억제하는 억포(抑泡)작용을 동시에 갖춘 제품들이 대부분이며 소포제에 들어있는 주성분으로는 고급 지방 알코올, 고급 지방산 및 실리 콘유 등 다양한 화학물질이 포함되어 있다(Jeong et al., 1999; Kim, 2010). 이러한 소포제 중 최근까지 국내 발전소에서 주로 사용되었던 실리콘계 소포제는 표면장력이 낮고 열 안정성이 높으며, 화학적으로도 안전성을 갖고 있어 세계적으로 코팅, 연마, 세제, 개인 기호품, 식품 및 의약품 등에 다양하게 사용되고 있다(Fendinger et al., 1997; Dewil et al., 2006; Choi et al., 2009; Kim, 2010). 실리콘계 소포제는 규소(Si)와 산소(O)의 결합 골격을 갖고 있는 고분자 화합물로(Stevens et al., 2001) 대부분 디메틸폴리실록산(Polydimethylsiloxane, PDMS)이라고 하는 물질이 주요 성분으로 포함되어 있으며, Dimethylpolysiloxane, Dimethylsilicone fluid, Dimethylsilicone oil 로 불리기도 한다(Codex Alimentarius, 2009). 하지만 실리콘계 소포제를 제조하는 제조 업체별로 각 주요 성분의 종류와 함량을 달리 하고 있으며, 소포제 구매 시에도 각 성분의 정확한 함량뿐만 아니라 사용한 첨가제에 대해서도 알 수 없는 실정이다(Kim et al., 2000).

디메틸폴리실록산(Polydimethylsiloxane, PDMS, CAS No: 63148-62-9)은 크게 고리형 실록산(cyclic siloxane)과 선형 실록산(linear siloxane)으로 나뉜다(Fig. 1; Dewil et al., 2006). 고리형 실록산(cyclic siloxane) 중에서도 휘발성의 폴리실록산을 “Cyclic volatile methyl siloxane (cVMS)”라 부르며 종류는 크게 Octamethylcyclotetrasiloxane (D4), Decamethylcyclopentasiloxane (D5) 및 Dodecamethylcyclohexasiloxane (D6)의 3가지가 주로 알려져 있다(Bridges and Solomon, 2016). PDMS의 물리·화학적 특징으로는 증기압이 크고, 물에 대한 용해도가 낮아(Dewil

et al., 2006; Wang et al., 2013; Bridges and Solomon, 2016) 수중에서 부분적으로 하수를 통해 슬러지로 흡착된다고 보고되고 있으며(Watts et al., 1995; Fendinger et al., 1997; Dewil et al., 2006), D4를 제외한 고리형 실록산과 고분자량의 선형 실록산의 경우, 유기물에 강하게 흡착하는 성질로 인해 퇴적물에 PDMS가 농축된다고 보고되고 있다(Zhang et al., 2011). PDMS가 인체에 미치는 독성영향에 대한 연구는 1940년 물질 개발과 동시에 시작되었으며 오랫동안 PDMS를 비롯한 다양한 폴리실록산은 무독성의 물질로 간주되었다. 그러나 1990년대 이후에는 폴리실록산의 분자크기나 구조에 따라 인체 및 생물의 체내에 흡수되어 이온교환 방해 등 다양한 독성영향을 일으킬 수 있다고 보고되고 있으며 현재까지 다양한 경로의 인체영향에 대한 연구가 진행되고 있다(Mojisiewicz-Pieńkowska, 2014). 국내에서는 ‘해양환경관리법’ 내에 이 PDMS를 유해액체물질 Y류 물질로 ‘해양으로 배출될 시 해양자원이나 인간의 건강에 위해를 끼치는 물질’로 분류하여 해양배출을 제한하고 있다(선박에서의 오염방지에 관한 규칙 제 3조 제 1항). 그러나 국내 발전소의 소포제 사용은 선박으로부터 배출되는 오염물질에 대한 규제를 해양인접시설에도 동일하게 적용할 수 있는지에 대한 법적 해석의 문제점이 존재한다. 또한 국내·외로 PDMS와 관련된 환경영향에 대한 연구는 하수처리장의 오니흡착으로 인한 배출량 추정 등 매우 제한적으로 수행되었으며 해양환경 및 수중생물에 대한 영향 연구는 최초 특정 휘발성 폴리실록산인 D4에 대해 한정적으로 수행되었으며 현재까지 다양한 PDMS에 대해서는 그 정보가 매우 부족한 것이 현실이다(Lassen et al., 2005; Lee et al., 2014). 또한 현재까지 PDMS에 대한 국제표준분석방법이 불분명하여 분석결과들에 대한 객관적인 비교 고찰의 어려움 역시 존재한다.

따라서 본 연구에서는 실리콘계 소포제가 해양으로 배출되었을 때 소포제 내에 존재하는 유해물질들이 해양 퇴적물에서 식하는 해양생물에 미치는 영향을 알아보기 위해 실제 국내에서 판매되고 있는 PDMS를 주성분으로 하는 실리콘계 소포제와 PDMS가 포함되지 않은 알코올계 소포제에 대해 저서성단각류와 발광박테리아를 이용하여 생태독성실험을 수행하였고 실리콘계 소포제의 주요성분인 PDMS에 대한 수중생물 독성영향을 조사하였다.

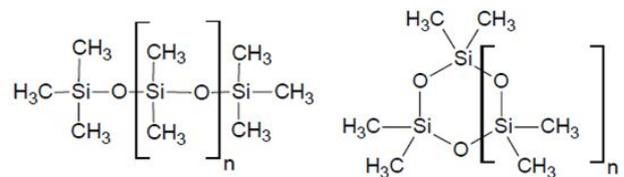


Fig. 1. The structure of linear (left) and cyclic (right) methyl siloxanes.

2. 재료 및 방법

2.1 실험 물질 및 생물 종 선정

실험 물질은 실제로 국내에 시판되고 있는 실리콘계 소포제 2개 제품(SB-1,2)과 알코올계 소포제 1개 제품(AB)을 이용하여 생태독성실험을 수행하였다. 생태독성 여부를 판단하기 위하여 희석수는 1 µm CP filter (Chisso Filter, Japan)로 여과한 30 psu 자연해수를 이용하였고 소포제 원액을 희석하여 실험용액을 제조하였다.

실험 대상종 선정은 국내에서 서식하고 있으며 대상종에 대한 생리·생태학적 연구가 많이 진행된 생물 중 국내·외 표준시험법의 표준시험종이거나 실내사육이 용이하고, 적절한 민감도를 가지는 종을 선택하였다. 따라서 해양 기원성 박테리아로 국내·외로 생물검정실험에 널리 이용되는 발광박테리아(*Vibrio fischeri*)와 국내 뿐만 아니라 전 세계에 널리 분포하는 저서성 단각류(*Monocorophium acherusicum*)를 실험 대상종으로 선정하였다. 또한 실험을 수행하기 앞서 해양폐기물공정시험기준에서 제시한 표준독성물질인 *V. fischeri*의 경우 황산아연을, *M. acherusicum*의 경우 염화카드뮴을 이용하여 실험생물의 민감도가 적합함을 확인한 후 실험에 이용하였다.

모든 실험은 본 실험에 앞서 임의의 물질에 대한 농도구간을 설정을 위한 농도범위설정실험(range finding test)을 수행하여 본 실험에 적합한 농도구간을 설정하였다. 발광박테리아의 경우 본 실험 농도를 0%(대조구)부터 2%까지, 저서성 단각류의 경우 0%(대조구)부터 10%까지 총 6개의 농도구간으로 설정하여 실험을 수행하였다.

2.2 발광박테리아를 이용한 독성실험

소포제가 발광박테리아(*Vibrio fischeri*)의 발광률에 미치는 영향을 알아보기 위해 30분 동안 실험용액에 노출시켜 발광률을 관찰하였다. 실험원리 및 방법은 해양환경공정시험기준 제 21항 발광박테리아를 이용한 해양배출 폐기물 생태독성 시험기준(2013)에 따라 수행되었다. 본 연구에서 사용한 실험 생물 및 관련 시약들은 네오엔비즈(Korea)에서 제공되는 제품을 이용하였다. 동결 건조된 박테리아(VF 201)에 재활성화 시약(RS 202)을 첨가하여 활성화 시킨 후 96 well plate에 25 µL씩 주입하였고 실험용액은 각 농도별로 4반복씩 96 well plate에 250 µL씩 분취하였다. well plate는 N-Tox Model 200(네오엔비즈, Korea)에 넣어 발광박테리아 주입 시의 발광량과 30분 후의 발광량을 측정하여 최종 발광률을 산출하였다.

각 농도별 실험용액의 pH는 pH·DO meter (STAR A216, USA)로 측정하였고, 염분은 다항목수질측정기(WQC-22A, Japan)를 이용하여 실험 시작과 종료시에 측정하였다.

2.3 저서성단각류를 이용한 독성실험

소포제가 저서성 단각류(*Monocorophium acherusicum*)의 생존율에 미치는 영향을 알아보기 위해 *M. acherusicum*을 96시간 동안 실험용액에 노출시켜 생존율을 관찰하였다. 실험원리 및 방법은 해양환경공정시험기준 제 22항 저서성 단각류를 이용한 해양배출 폐기물 생태독성 시험기준(2013)에 따라 수행되었다. 모든 대조구 및 실험구는 정수식으로 250 mL 비커에 실험용액을 각각 200 mL씩 분주하여 4개의 반복구를 두었다. 실험 생물은 실험조건과 같은 환경조건에서 최소 7일 이상 순치한 생물 중 크기가 300~500 µm 사이의 개체를 반복구별로 10개체씩 수용하였다. 실험 온도는 20±1°C, 30±1 psu의 염분 조건하에서 4일간 배양하였으며 실험생물의 생존율은 24시간 마다 육안으로 관찰하였다.

각 농도별 실험용액의 pH 및 DO는 pH·DO meter (STAR A216, USA)로 측정하였고, 염분은 다항목 수질측정기(WQC-22A, Japan), 암모니아는 암모니아 측정기(HI96715, Romania)를 이용하여 실험 시작 및 종료 시에 측정하였다.

2.4 통계 분석

본 연구에서 수행된 생태독성실험 결과로 나타난 발광박테리아의 발광률과 저서성단각류의 생존율을 이용하여 무영향관찰농도(NOEC, no observed effect concentration)와 최저영향관찰농도(LOEC, lowest effect observed concentration)를 산출하였다. 이를 위하여 각 시험결과 중 대조구와 실험구들 사이에 유의한 차이의 유무를 판단하기 위해 ANOVA (analysis of variance) test를 이용하여 대조구와 비교하여 유의한 차이가 나타나는 실험구중 가장 낮은 농도구간을 LOEC, 대조구와 비교하여 유의한 차이가 나타나지 않는 농도중 가장 높은 농도구간을 NOEC로 나타내었다. 가설검정에서 정규분포의 판단은 Shapiro-Wilk's test를 이용하였고 표본의 동질성 판단은 Bartlett's test를 이용하여 모수 검정과 비모수 검정으로 구분하였다.

또한 발광박테리아 발광률 실험의 반수영향농도(EC₅₀, 50% effect concentration)와 저서성단각류 독성실험의 반수치사농도(LC₅₀, 50% lethal concentration)는 점추정법(point estimation)을 이용하였다. 모든 생태독성시험의 결과값에 대한 통계분석은 TOXCALC 5.0 program (Tidepool scientific software, USA)를 이용하였다.

2.5 PDMS에 대한 수중생물영향 조사

실리콘계 소포제의 주성분인 PDMS가 해양생물에게 미치는 독성영향을 정량적으로 파악하기 위해 본 연구 이전에 수행된 실제 PDMS를 이용한 수중생물독성실험의 결과값들을 수집하여 비교하였다. 수집된 생태독성 자료는 선행연구

결과 및 ECOTOX database (US EPA, 2009)에 수록된 실제 실험결과 값을 활용하였으며 실제 실험이 이루어지지 않은 분류군의 경우 ECOSAR™ V.1.11 (US EPA, 2012) 예측모델을 이용하여 생태독성값을 추정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 발광박테리아를 이용한 독성실험

실리콘 및 알코올계 소포제에 대한 발광박테리아 독성실험결과, 실리콘계 소포제(SB-1, 2)의 경우 0.01% 농도구간까지는 대조구와 비교하여 유의한 차이가 나타나지 않았지만 0.02% 구간 부터 유의한 차이를 보여 독성영향이 나타났다. 그러나 알코올계 소포제(AB)를 이용한 실험결과, 0.2% 구간까지 대조구와 비교하여 유의한 차이가 나타나지 않았으며 0.4%부터 유의한 차이를 보여 실리콘계 소포제 보다 낮은 독성영향이 나타났다(Fig 2).

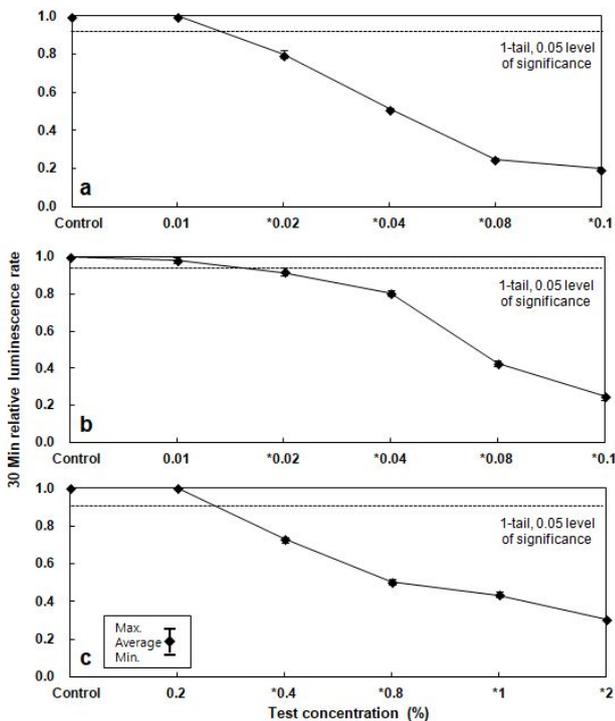


Fig. 2. Concentration-response curves of relative luminescence rate of *Vibrio fischeri* which was exposed to antifoaming agent used in power plants. The dotted lines are represented as 0.05 level of significance (a: SB-1 (Silicone based antifoaming agent); b: SB-2 (Silicone based antifoaming agent); c: AB (Alcohol based antifoaming agent); *: Concentration which significant difference of 0.05 level compared with control).

3.2 저서성단각류를 이용한 독성실험

실리콘 및 알코올계 소포제에 대한 저서성단각류 독성실험결과, 실리콘계 소포제(SB-1, 2)의 경우 0.04, 0.015% 농도 구간까지는 대조구와 비교하여 유의한 차이가 나타나지 않았지만 0.08, 0.02% 구간 부터 유의한 차이를 보여 독성영향이 나타났다. 그러나 알코올계 소포제(AB)를 이용한 실험결과, 8.0% 구간까지 대조구와 비교하여 유의한 차이가 나타나지 않았으며 9.0%부터 유의한 차이를 보여 발광박테리아 독성실험 결과와 유사하게 실리콘계 소포제 보다 낮은 독성영향이 나타났다(Fig 3).

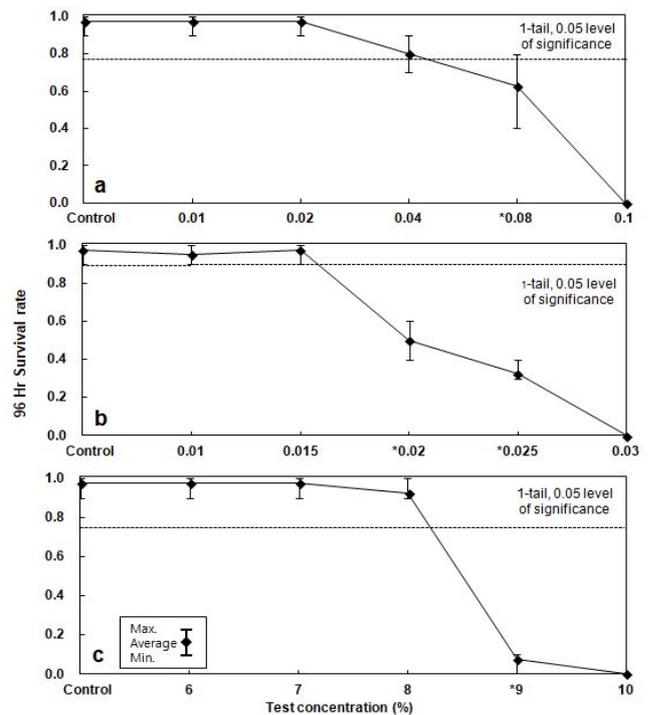


Fig. 3. Concentration-response curves of survival rate of *Monocorophium acherusicum* which was exposed to antifoaming agent used in power plants. The dotted lines are represented as 0.05 level of significance (a: SB-1 (Silicone based antifoaming agent); b: SB-2 (Silicone based antifoaming agent); c: AB (Alcohol based antifoaming agent); *: Concentration which significant difference of 0.05 level compared with control).

3.3 소포제에 대한 영향농도 비교

실리콘 및 알코올계 소포제에 대한 발광박테리아와 저서성단각류를 이용한 독성실험결과, 실험생물별 독성영향은 발광박테리아를 이용한 소포제 독성실험에서 LC₅₀ 및 EC₅₀ 값이 0.05~0.93%로 저서성단각류를 이용한 독성실험 결과

해양으로 배출되는 실리콘계 소포제의 생태독성 연구

(0.02~8.52%)에 비해 알코올계 소포제에서 최대 9배 까지 민감한 독성영향을 보였다(Table 1). 이러한 차이는 생물의 영양단계별 분류군, 실험기간 및 종말점(발광률, 생존율)에 따른 차이가 원인으로 추정되며 실제 Park et al.(2008)의 연구 결과에서도 발광박테리아를 이용한 독성시험법(발광률)의 경우 독성물질에 대한 민감도(sensitivity)가 저서성단각류를 이용한 독성시험법(생존율)보다 높은 것으로 나타났다.

Table 1. Values of NOEC, LOEC and E(L)C₅₀ calculated from end point of each test for antifoaming agent used in power plants (SB-1: Silicone based antifoaming agent; SB-2: Silicone based antifoaming agent; AB: Alcohol based antifoaming agent)

Test organism	Antifoaming agent	NOEC	LOEC	E(L)C ₅₀	
		Conc. (%)	Conc. (%)	End point	Conc. (%)
<i>Vibrio fischeri</i>	SB-1	0.01	0.02	30min-EC ₅₀	0.05
	SB-2	0.01	0.02	30min-EC ₅₀	0.05
	AB	0.2	0.4	30min-EC ₅₀	0.93
<i>Monocorophium acherusicum</i>	SB-1	0.04	0.08	96h-LC ₅₀	0.07
	SB-2	0.015	0.02	96h-LC ₅₀	0.02
	AB	8.0	9.0	96h-LC ₅₀	8.52

소포제 종류별 독성영향은 실리콘계 소포제(SB-1,2)의 경우 LC₅₀ 및 EC₅₀ 값이 0.02~0.07%로 알코올계 소포제(AB; 0.93, 8.52%)에 비해 최대 400배 이상 높은 독성영향을 나타냈다(Table 1; *Monocorophium acherusicum*). 이러한 독성영향 차이의 원인을 파악하기 위해 생산업체에서 보유하고 있는

각 소포제의 물질안전보건자료(Material Safety Data Sheet, MSDS)를 제공받아 조사하였다. 그러나 MSDS에 포함된 정보에는 각 소포제의 주성분(PDMS, 세틸알코올 및 스테아릴알코올 등)만 명시되어 있고 함유량(농도) 및 주요물질에 대한 생태독성 정보는 대부분 자료가 존재하지 않았다. 또한 본 연구에서도 소포제 원액에 대한 별도의 화학분석이 이루어지지 않아 명확한 독성영향의 원인성분을 파악할 수 없었다. 그러나 본 실험 결과를 토대로 보았을 때 PDMS를 주성분으로 하는 소포제에 비해 PDMS가 포함되지 않은 알코올 계열을 주성분으로 하는 소포제의 경우 해양생물에게 미치는 독성영향이 소포제 원액 기준으로 매우 낮음을 알 수 있었으며 이는 실리콘계 소포제의 주성분인 PDMS가 가장 큰 원인으로 추정된다.

따라서 소포제의 제품 개발시에는 주요성분의 사용에 대한 법적 근거 확보와 성분분석 및 실제 생태독성시험을 통해 성분별 함유량 및 적정 사용(희석)비율을 반드시 고지해야 하며 소포제 사용자 역시 제품 내 주요성분이 환경에 미치는 영향에 대한 면밀한 사전 조사가 수반되어야 할 것이다.

3.4 PDMS에 대한 수중생물영향 조사

실리콘계 소포제의 주성분인 PDMS가 수중생물에 미치는 영향을 선행연구를 바탕으로 조사한 결과, 식물플랑크톤, 무척추동물 및 어류에 대한 LC₅₀ 및 EC₅₀ 값은 10~44,500 µg/L의 범위로 나타났다(Table 2). 이 중 가장 민감한 영향을 보인 실험은 무지개송어(Rainbow trout)를 이용한 14일간 생존율 실험으로 LC₅₀ 값이 10 µg/L로 나타났으며 가장 낮은 독성영향을 보인 실험은 물벼룩(*Daphnia magna*)을 이용한 실험으로 48시간 생존율의 LC₅₀ 값이 44,500 µg/L, 24시간 유영저해율의 EC₅₀ 값이 22,500 µg/L로 나타났다. 그러나 물벼룩을 이용한 이 두 실험으로 도출된 LC₅₀ 및 EC₅₀ 값은 PDMS

Table 2. Ecotoxicity data of aquatic organisms exposed to Dimethylpolysiloxane (*ECOSAR V1.11 predicted data)

Substances	Taxonomic group	Scientific name	Media type	Test duration	Effect	E(L)C ₅₀	Conc. (µg/L)	Reference
PDMS	Algae	*Green algae	Fresh water	96 h	growth inhibition	EC ₅₀	60	US EPA (2012)
	Invertebrate	<i>Daphnia magna</i>	Fresh water	48 h	Mortality	LC ₅₀	44,500	Hobbs et al. (1975)
PDMS (D4)	Invertebrate	<i>Daphnia magna</i>	Fresh water	48 h	immobilization	EC ₅₀	> 15	Hobson et al. (1997)
		<i>Daphnia magna</i>	Fresh water	24 h	immobilization	EC ₅₀	25,200	IUCLID (2005)
		Mysid shrimp	Sea water	96 h	Mortality	LC ₅₀	> 9.1	Hobson et al. (1997)
	Fish	Rainbow trout	Fresh water	14 d	Mortality	LC ₅₀	10	Hobson et al. (1997)
		<i>Cyprinodon variegatus</i>	Sea water	14 d	Mortality	LC ₅₀	> 6.3	Hobson et al. (1997)

의 실제 수용해도(6.74 µg/L, 25°C)를 초과하는 비 현실적인 농도이며 이는 실험과정에서 PDMS의 휘발에 의한 손실예방 등을 고려하지 않은 농도구배의 원인으로 추정된다. 따라서 이 두 실험의 경우 실제 노출 농도에 대한 불확실성으로 인해 도출된 결과에 대한 객관성 또는 신뢰성을 가진다고 보기 어렵다(Brooke et al., 2009). 또한 PDMS의 해양생물에 대한 실험에서는 설정한 최고농도에서 유의한 차이가 나타나지 않아 명확한 독성영향의 정도(LC₅₀ 및 EC₅₀)를 파악할 수 없었다(Table 2).

한편 화학물질에 대한 다양한 환경위해성평가(Environmental Risk Assessment)방법 중 물질의 정성적인 특성을 나타내는 지표인 PBT (P: persistency, B: bioaccumulation, T: Toxicity)특성 (EC, 2011)을 PDMS에 적용한 결과, 생물독성(T)의 경우 만성 독성실험 결과의 NOEC 값이 존재하지 않아 특성 유무의 판단이 어려웠다. 지속성(P)을 나타내는 수중에서의 반감기(Half-life)는 37.5일로 기준이 되는 60일 초과하지 않았지만 퇴적물에서의 반감기는 338일로 기준이 되는 180일을 초과하여 지속성의 특성을 가지는 것으로 나타났다. 또한 생물 농축성(B)을 나타내는 BCF(bioaccumulation factor)값이 3,397 L/kg wet-wt로 기준이 되는 2,000 L/kg wet-wt를 초과하여 생물 농축의 특성을 가지는 것으로 나타나 PDMS가 해양으로 배출될 경우 생물농축 및 먹이사슬을 통한 생물확대(biomagnification)로 상위 영양단계에 축적될 가능성이 존재하며 서론에서 언급 하였듯이 퇴적물에 흡착될 경우 높은 지속성을 가지며 퇴적물을 여과섭식하는 저서생물에게 부정적인 영향을 미칠 수 있을 것으로 나타났다(EPI suite™ V. 4.11 (US EPA, 2017); Zhang et al., 2011).

종합해보면 현재까지 수행된 PDMS에 대한 수중생물의 독성영향에 대한 선행연구는 대부분 실험실계 단계에서 발생된 농도설정의 미흡함과 PDMS의 구조적 다양성으로 인한 결과해석의 문제로 인해 객관적이고 신뢰성있는 영향농도 산정에 한계가 따랐다.

따라서 추후 PDMS의 해양생태계에 대한 객관적이고 과학적인 영향조사 및 위해성평가를 위해서는 해양생물을 대상으로 PDMS의 화학·물리적 거동 특성을 고려한 면밀한 실험설계가 필요하며 어류나 무척추동물의 생존율에 비해 상대적으로 민감도가 높다고 알려진 개체군 성장을 및 번식율을 종말점으로 하는 실험을 통해 보다 명확하고 신뢰성 있는 해양생물에 대한 영향농도가 도출되어야 할 것이다(Buhl et al., 1993; Villarroel et al., 1999). 또한 PDMS의 지속성과 생물농축성을 고려하여 실제 배출해역의 생물의 영양단계별 체내 농축정도와 특히 퇴적물 및 저서생태계에 중점을 둔 면밀한 영향조사가 동반되어야 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 실리콘계 소포제가 해양으로 배출되었을 때 PDMS를 포함한 주요 성분들이 해양 저서환경에 서식하는 해양생물에게 미치는 영향을 알아보기 위해 실리콘 및 알코올계 소포제에 대해 저서성단각류와 발광박테리아를 이용하여 해양생태독성실험을 수행하였고 실리콘계 소포제의 주요성분인 PDMS에 대한 수중생물 독성영향을 조사하였다.

소포제에 대한 발광박테리아와 저서성단각류를 이용한 독성실험결과, 실리콘계 소포제가 알코올계 소포제에 비해 최대 400배 이상 높은 독성영향을 나타냈으며 이러한 독성 영향 차이는 실리콘계 소포제의 주요 성분인 PDMS의 유무가 가장 큰 원인으로 추정된다.

실리콘계 소포제의 주요성분인 PDMS가 수중생물에 미치는 영향을 조사한 결과, 대부분의 선행 연구결과가 실험실계 단계에서 발생된 농도설정의 미흡함과 PDMS의 구조적 다양성으로 인해 객관적이고 신뢰성있는 영향농도 산정에 한계가 있었으며 PBT특성을 PDMS에 적용한 결과, 지속성(P)과 생물농축성(B)의 특성을 가지는 것으로 나타나 PDMS가 해양으로 배출될 경우 상위 영양단계로 축적될 가능성이 존재하며 퇴적물에 흡착될 경우 저서생물에게 부정적인 영향을 미칠 수 있을 것으로 나타났다.

따라서 추후 해양생물을 대상으로 PDMS의 화학·물리적 거동 특성을 고려한 현실적인 실험설계가 필요하며 PDMS의 지속성과 생물농축성을 고려하여 실제 배출해역의 생물의 영양단계별 체내 농축정도와 특히 퇴적물 및 저서생태계에 중점을 둔 면밀한 영향조사가 동반되어야 할 것으로 판단된다. 또한 본 연구결과는 해양으로 배출되는 다양한 소포제의 해양생태계에 미치는 영향조사시 주요성분을 고려한 보다 객관적이고 과학적인 위해성평가에 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

사 사

이 연구는 ‘2018년 영남씨그랜트 사업’의 지원으로 수행되었음.

References

- [1] Bridge, J. and K. R. Solomon(2016), Quantitative weight-of-evidence analysis of the persistence, bioaccumulation, toxicity, and potential for long-range transport of the cyclic volatile methyl siloxanes, Journal of Toxicology and Environmental

- Health, Part B, Vol. 19, No. 8, pp. 345-379.
- [2] Brooke, D. N., M. J. Crookes, D. Gray and S. Robertson(2009), Environmental risk assessment report: decamethylcyclopentasiloxane, Environment Agency of England and Wales, Bristol, UK.
- [3] Buhl, K. J., S. J. Hamilton and J. C. Schmulbach(1993), Chronic toxicity of the bromoxynil formulation Buctril® to *Daphnia magna* exposed continuously and intermittently, Archives of Environmental Contamination and Toxicology, Vol. 25, No. 2, pp. 152-159.
- [4] Choi, C. W., J. Y. Jeong, H. S. Park, J. H. Moon, K. H. Lee and H. M. Lee(2009), Evaluation of toxicological data on food additives and guideline for ADI establishment -Polydimethylsiloxane as emulsifier-, Journal of Food Hygiene and Safety, Vol. 24, No. 4, pp. 352-356.
- [5] Codex Alimentarius(2009), Codex General Standard for Food Additives (GSFA) online database, Retrieved from <http://www.codexalimentarius.net/gsfonline/index.html>.
- [6] Dewil, R., L. Appels and J. Baeyens(2006), Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes, Energy Conversion and Management, Vol. 47, pp. 1711-1722.
- [7] EC(2011), European Commission, Commission Regulation (EU) No 253/2011, Publications Office of the European Union, Retrived from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32011R0253&from=EN>.
- [8] Fendinger, N. J., R. G. Lehman and E. M. Mihaich(1997), Polydimethylsiloxane. In: Chandra Ed. G., Organosilicon Materials, Springer, Berlin. pp. 181-224.
- [9] Hobbs, E. J., M. L. Keplinger and J. C. Calandra(1975), Toxicity of polydimethylsiloxanes in certain environmental systems, Environmental research, Vol. 10, No. 3, pp. 397-406.
- [10] Hobson, J. F., R. Atkinson and W. P. L. Carter(1997), Volatile methylsiloxanes, In Organosilicon Materials, Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 137-179.
- [11] IUCLID(2005), IUCLID Dataset for Octamethylcyclotetrasiloxane, Willington, CT: Epona Associates LLC.
- [12] Jeong, N. H., G. S. Park, J. S. Park and K. D. Nam(1999), Antifoamin properties for alphatic antifoamer formula, Journal of The Korean Oil Chemists Society, Vol. 16, No. 2, pp. 147-153.
- [13] Kim, J. Y., S. K. Kang, Y. M. Oh and S. H. Oh(2008), Design of the Submerged outlet structure of reducing foam at a power plant using a numerical model simulating air entrainment, Journal of Korean Society of Costal and Ocean Engineers, Vol. 20, No. 5, pp. 452-460.
- [14] Kim, K., S. Yang, C. Lim and H. Park(2000), Quantitative analysis of silicone oil in antifoaming agent, Journal of the Korean Chemical Society, Vol. 44, No. 4, pp. 337-342.
- [15] Kim, Y. H.(2010), The effect of HLB value of the surfacetants added in the silicon oil emulsion antifoamer on the antifoaming ability, Journal of The Korean Oil Chemists Society, Vol. 27, No. 3, pp. 223-232.
- [16] Lassen, C., C. L. Hansen, S. H. Mikkelsen and J. Maag(2005). Siloxanes-consumption, toxicity and alternatives, Environmental project, 1031, PP. 1-111.
- [17] Lee, S., H. B. Moon, G. J. Song and K. Ra(2014), A nationwide survey and emmission estimates of cyclic and linear siloxanes through sludge from waste water treatment plants in korea, Science of the Total Environment, No. 497, pp. 106-112.
- [18] Mojsiewicz-Pieńkowska, K.(2014), Safety and toxicity aspects of polysiloxanes (silicones) application, Concise Encyclopedia of High Performance Silicones, pp. 243-251.
- [19] Park, G. S., S. M. Lee, T. Han and J. S. Lee(2008), Establishment of standard methods for marine ecotoxicological test, Journal of the Korean Society of Oceanography, Vol. 13, No. 2, pp. 106-111.
- [20] Ross, S. and I. D. Morrison(1988), Colloidal system and interfaces, Wiley, New York.
- [21] Stevens, C., D. E. Powell, P. Mäkelä and C. Karman(2001), Fate and effects of polydimethylsiloxane (PDMS) in marine environments, Marine pollution bulletin, Vol. 42, No. 7, pp. 536-543.
- [22] US EPA(2009), The ECOTOX (ECOTOXicology) database. Retrived from http://www.epa.gov/ecotox/ecotox_home.htm.
- [23] US EPA(2012), ECOSAR™ V. 1.11 (ECOLOGICAL Structure Activity Relationship). Retrived from <http://www.epa.gov/oppt/newchems/tools/21ecosar.htm>.
- [24] US EPA(2017), EPISUITE™ V. 4.11 (Estimation Programs Interface SUITE), Retrived from <https://www.epa.gov/tsca-screening-tools/epi-suite-estimation-program-interface>.
- [25] Villarroel, M. J., E. Sancho, M. D. Ferrando and M. E. Andreu(1999), Effect of an acaricide on the reproduction and survival of *Daphnia magna*, Bulletin of environmental contamination and toxicology, Vol. 63, No. 2, pp. 167-173.
- [26] Wang, D. G., W. Norwood, M. Alaei, J. D. Byer and S. Brimble(2013), Review of recent advances in research on the toxicity, detection, occurrence and fate of cyclic volatile

methyl siloxanes in the environment, Chemosphere, Vol. 93, No. 5, pp. 711-725.

- [27] Zhang, Z., H. Qi, N. Ren, Y. Li, D. Gao and K. Kannan(2011), Survey of cyclic and linear siloxanes in sediment from the Songhua River and in sewage sludge from wastewater treatment plants, Northeastern China, Archives of environmental contamination and toxicology, Vol. 60, No. 2, pp. 204-211.

Received : 2018. 12. 13.

Revised : 2019. 01. 08.

Accepted : 2019. 02. 25.