

Micropollutants가 沿岸 生物에 미치는 毒性效果에 관한 研究

I. 魚類에 미치는 毒性

崔文述 · 木杏直秀*

群山大學校 海洋開發學科 · *靜岡縣立大學

Toxic Effect of Micropollutants on Coastal Organisms

I. Toxicity on Some Marine Fishes

Moon-Sul CHOI and Naohide KINAE*

Department of Marine Development, Kunsan National University, Kunsan, Korea

*University of Shizuoka, Shizuoka, Japan

The lethal concentration(LC50) of several micropollutants for three species of the fish *Paralichthys olivaceus*, *Mugil cephalus* and *Sebastes schlegeli* were determined by acute toxicity tests. For the determination of definitive test concentrations, the fish were exposed to three test material concentrations spaced at order-of-magnitude intervals based on a logarithmic ratio in range finding tests. LC50 was determined by five concentrations of test material in a geometric progression by means of range finding tests.

The 96hr-LC50 values(mg/l) were estimated by the graphical interpolation of probability-logarithm transformations. These indicated that the order of sensitivities to three kind of micropollutants was *Mugil cephalus* > *Paralichthys olivaceus* > *Sebastes schlegeli*.

서 론

생태계는 보통의 경우에 각종 금속 및 오염물질에 노출되어 있다. 미량의 금속이 생태계에 배출되면 이는 먹이사슬을 경유해서 결국 최종소비자인 인간에게 섭취되고 원만한 배설이 이루어지지 않는 한 축적된다. 이러한 축적이 한계를 넘어서면 중독 증상이 나타나게 되며 어류에 축적된 중금속, 농약 등의 Micropollutants는 폐사의 직·간접적인 원인이 된다. 설령 직접적인 폐사의 원인이 안되어도 다량 축적된 중금속은 간접적인 폐사원인 이외에 어류의 상업적 가치를 떨어뜨리며 인간에게 이것이 섭취되었을 때는 간혹 중금속의 종류에 따라 치명적인 영향을 끼치게 된다.

금속은 생체내에서 분해되지 않기 때문에 독성이 쉽게 발현하므로 비중이 큰 중금속일수록 독성

이 강하다. 일반적으로 중금속의 산화물은 수용성이 낮아 독성발현은 침입한 부위에서 강하게 나타난다. 따라서 어류의 경우 일부분이 피부로 침입하고 대부분은 아가미를 경유하므로 호흡의 중요 기관이 타격을 받게 된다. 유기금속은 수용성이 약한 대신 지용성이 강하기 때문에 비록 흡수시 큰 영향이 없더라도 흡수된 후 신경계에 독성이 발현하기 쉽다. 그리고 미량의 중금속에 장기간 노출될 경우 중금속과 핵산의 염기, 인산 등과 결합하여 핵산의 수복효소의 기능을 저하시키며 기형 또는 암발생의 원인이 되기도 한다. 어류에 있어서도 Kinae(1993), Kimura *et al.*(1990), Black and Baumann(1991) 등에 의해 최근 기형 및 암발생이 다수 보고되고 있다.

본 연구에서는 이제까지 산업성이 있는 해산 유용어류에 대한 수독성학 연구가 국제적으로도

희소한 점을 참조하여 한국 서해안의 주요 어종에 대해 Micropollutant로서 구리, 크롬, 아연, 비소, 수은, 카드뮴 등의 중금속과 세제의 원료로 사용되는 linear alkylate sulfonate(LAS)를 사용하여 급성 독성 실험한 결과를 24hr-LC50, 48hr-LC50, 72hr-LC50, 96hr-LC50으로 구별하여 검토하였다.

재료 및 방법

Micropollutants

수은은 $HgCl_2$ 을, 구리는 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 을, 아연은 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 을, 카드뮴은 $CdCl_2 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ 을, 그리고 크롬은 $K_2Cr_2O_7$ 과 세제 원료인 LAS(linear alkylate sulfonate)를 각각 표준액을 제조하여 농도에 따라 희석하여 사용하였으며, 구리의 경우에는 해수 속의 용존 이온과 반응하여 침전물이 생기는 것을 막기 위해 주실험 5개 농도 각각에 당량비의 $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ 를 혼합하였다.

실험어류

실험의 일률성과 독성효과에 대한 감도를 고려하여 실험 어류를 종묘배양장에서 구하였으며 넙치(*Paralichthys olivaceus*)는 평균 전장이 6.42cm, 평균 체중이 2.35g이었고, 숭어(*Mugil cephalus*)는 평균 전장이 4.65cm, 평균 체중이 1.14g이었으며, 조피볼락(*Sebastes schlegeli*)은 평균 전장이 9.92cm, 평균 체중이 12.84g이었다.

실험과정

구입한 어류를 용존산소 및 수질이 양호한 상태의 실험실 대형 수조에서 금이와 함께 2주일간 순치한 후 실험 하루 전에 금이를 중단했다. 실험 수조는 40l 용량의 유리 수조에 실험 하루 전에 독성 농도를 맞추었으며, 실험 어류는 10마리씩 하였다. 5mg/l 이상의 용존산소, 31%의 염분도 및 20°C의 수온을 유지하였고 여과해수를 사용하였다.

실험은 먼저 적정 농도를 구하기 위해 log법으로 3개에서 48시간 동안 예비 실험하여 48hr-LC50을 구하고 이 농도를 중심으로 배수 관계로 5개 농도를 설정하여 본실험을 하였다. 실험 도중 일정한 농도를 유지하기 위해 하루 20l를 교환하는 지수식 실험 방식을택하였다.

실험 결과는 아가미 활동이 완전히 정지된 상황을 치사로 보고 실험 시작부터 1시간 간격으로 관찰하다가 6시간 이후부터는 매 6시간마다 관찰하

였다. 치사된 검체는 전장 및 체중을 달고 관찰된 자료는 log그래프를 작성하여 각 시간당 LC50을 구하였다.

결과 및 고찰

1. 크롬

전자부품과 도금에 널리 사용되고 있는 크롬은 6가크롬의 독성이 문제시되며 일반적으로 국소 자극성과 부식성이 강하여 접촉된 모든 장기의 점막을 손상시키고 염색체 파손도 심한 이유로 주요한 발암물질로 작용한다고 알려져 있다.

본 연구에 의한 크롬의 독성에 대하여 살펴보면 다음과 같다.

Fig. 1과 같이 넙치에 대한 크롬의 48hr-LC50은

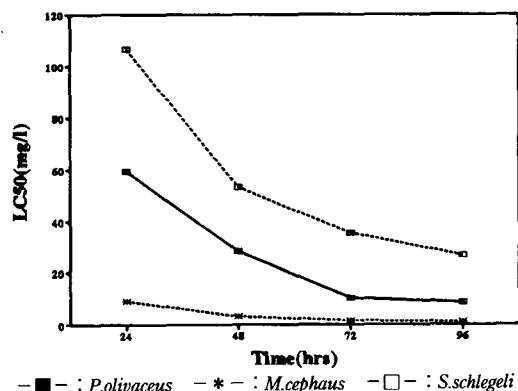


Fig. 1. The effects of chromium($K_2Cr_2O_7$) on marine fishes.

28.4mg/l, 96hr-LC50은 8.4mg/l이었고, 숭어에 대한 크롬의 48hr-LC50은 3.16mg/l, 96hr-LC50은 1.14mg/l이었으며, 조피볼락에 대한 크롬의 48hr-LC50은 53.3mg/l, 96hr-LC50은 26.65mg/l로 나타났다. 크롬에 대한 내성은 조피볼락 > 넙치 > 숭어의 순서였으며 일반적으로 기수성 어류인 숭어의 내성이 약한 점이 특이하였다. Benoit(1976)가 실험한 담수종인 Brook trout와 Rainbow trout의 96hr-LC50이 각각 59mg/l와 69mg/l인 점을 고려하여 보면, 해산어의 96hr-LC50이 낮은 이유를 두 가지를 생각할 수 있는 바 첫째 해산 어류가 생리 특성상 크롬에 약한 것과 둘째 크롬과 해수의 구성 성분과의 화합물에 의해 그 독성이 강해진 것을 생각할 수 있으나 확실한 이유는 밝힐 수 없었다.

I. 魚類에 미치는 毒性

2. 구리

구리는 많은 수생생물에 유독하다. 광산과 공장으로부터의 폐수 배출, 구리를 포함한 비료, 수생식물과 수생연체동물을 구제하기 위한 약제 사용 등 때문에 일반 어류에게도 유해한 농도에 이르게 된다. 특히 고온, 낮은 pH, 고농도의 염을 방출하는 공장 폐수는 동파이프를 부식시키므로 구리 농도가 높은 폐수이다.

본 연구에 의한 구리의 독성에 대하여 Fig. 2에서 살펴보면 다음과 같다.

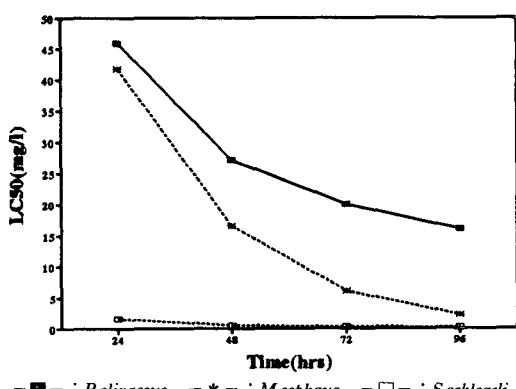


Fig. 2. The effects of copper($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) on marine fishes.

넙치에 대한 구리의 48hr-LC50은 27.2mg/l , 96hr-LC50은 16.1mg/l 이었고, 승어에 대한 구리의 48hr-LC50은 16.52mg/l , 96hr-LC50은 2.32mg/l 이었고, 조피볼락에 대한 구리의 48hr-LC50은 0.53mg/l , 96hr-LC50은 0.18mg/l 으로 나타났다. 구리에 대한 내성은 넙치 > 승어 > 조피볼락의 순서였다. 특히 미국 수질기준(1974)에서 제시한 적용계수 $0.1 \sim 0.01$ 을 48hr-LC50에 곱하여 maximum acceptable toxicant concentration(MATC)을 구하여 보면 조피볼락의 경우 $0.053 \sim 0.0053\text{mg/l}$ 이다. 이는 실험어류가 치어기를 갖 벗어난 상태인 점을 고려하면 MATC는 0.0053mg/l 보다는 0.053mg/l 에 가까운 것을 추측할 수 있다. 이 농도는 전라북도(1994)가 보고한 92~93년도의 금강 하구역에서 고군산열도 주변 해역의 구리 농도가 $0.003 \sim 0.012\text{mg/l}$ 인 점을 볼 때 당장 구리의 독성이 문제되는 농도는 아니지만 충분히 주의할 필요가 있음을 알 수 있었다.

한편 Wilson(1972)은 Atlantic salmon의 96hr-LC50이 0.125mg/l 라고 밝혔고, Rehwoldt *et al.*(1971) 등이 *Fundulus diaphanus*의 48hr-LC50이 $0.92 \sim$

0.98mg/l , 96hr-LC50은 $0.84 \sim 0.96\text{mg/l}$ 이라고 하였으며, Rehwoldt *et al.*(1972) 등이 뱀장어의 일종인 *Anguilla rostrata*의 48hr-LC50은 $8.1 \sim 8.2\text{mg/l}$, 96hr-LC50은 $6.0 \sim 6.4\text{mg/l}$ 라고 밝혔다. 이러한 자료와 비교하여 볼 때도 조피볼락의 구리에 대한 내성이 Atrantic salmon의 값과 같이 낮아 광산 폐수나 선박 도료, 공장 폐수의 유입으로 인한 구리의 오염을 주의할 필요가 있다.

3. 아연

아연은 동, 식물의 정상적인 성장과 세포분열에 필수적인 금속이다. Albert(1982)가 제시한 바와 같이 아연은 DNA, RNA 중합효소의 구성물질로서 중요한 생체 기능을 갖고 있음에도 불구하고 과량으로 존재할 때는 치명적인 독성물질로서 작용한다.

한편 수생동물에 대한 아연의 독성실험은 다른 독성물질보다도 그 역사가 오래된다. 어류의 급성 중독증은 아가미 점액의 응고, 침전 또는 아가미의 세포장해가 주된 것이다. Cairns and Loos(1966) 등의 *Lepomis macrochirus*에 대한 아연의 급성독성 연구에 의하면 불용성(과립상)의 아연은 가용성의 치사농도에 이르러도 독성 영향을 주지 않음을 밝혔고, 가용성 아연 $10 \sim 32\text{ }\mu\text{g/l}$ 의 농도에서 pH가 높을 때는 $0 \sim 10\%$ 사망하지만, pH를 저하시키면 이온성 아연이 쉽게 해리하기 때문에 100%가 사망함을 밝히고 있다.

본 생물검정실험에 의한 아연의 독성에 대하여 Fig. 3에서 살펴보면 다음과 같다.

넙치에 대한 아연의 48hr-LC50은 11.2mg/l , 96hr-LC50은 5.2mg/l 이었고, 승어에 대한 아연의 48hr-

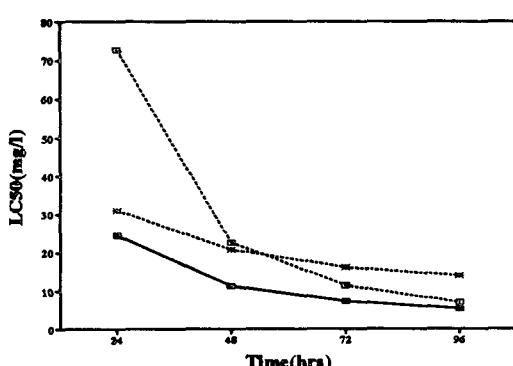


Fig. 3. The effects of zinc($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) on marine fishes.

LC50은 20.73mg/l , 96hr-LC50은 13.75mg/l 이었고, 조피볼락에 대한 아연의 48hr-LC50은 22.5mg/l , 96hr-LC50은 6.95mg/l 으로 나타났다. 아연에 대한 내성은 승어 > 조피볼락 > 넙치의 순서였다. 조피볼락의 경우 48hr-LC50과 96hr-LC50의 비가 3.24로 승어의 1.51과 넙치의 2.15보다 높은 값을 나타내고 있는 터 이는 조피볼락이 다른 어종에 비해 아연에 대한 적응력이 있는 것으로 판단되었다.

4. 수은

수은은 납, 철과 함께 오래전부터 사용되어 온 금속이다. 수은 화합물 중 특히 메칠수은, 페닐수은 등 유기 수은은 살균성, 방부식성, 방곰팡이성 등이 뛰어난 약품, 공업약품, 농약 등으로 넓게 사용되어 온 관계로 그 오염도가 심하다고 할 수 있다.

본 연구에서 수은의 독성에 대하여 Fig. 4에서 살펴보면 다음과 같다.

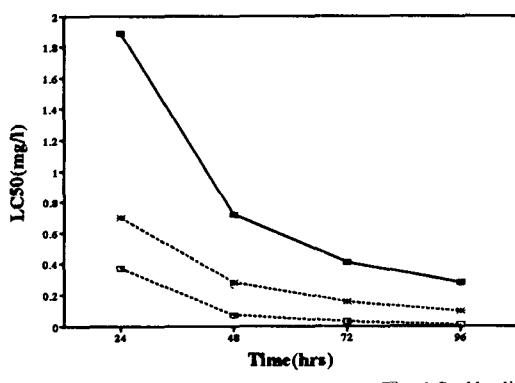


Fig. 4. The effects of mercury(HgCl_2) on marine fishes.

넙치에 대한 수은의 48hr-LC50은 0.72mg/l , 96hr-LC50은 0.28mg/l 이었고, 승어에 대한 수은의 48hr-LC50은 0.28mg/l , 96hr-LC50은 0.1mg/l 이었고, 조피볼락에 대한 수은의 48hr-LC50은 0.07mg/l , 96hr-LC50은 0.01mg/l 으로 나타났다. 수은에 대한 내성은 넙치 > 승어 > 조피볼락의 순서였다. Matida(1972) 등은 Rainbow trout가 염화제2수은에서 96hr-LC50이 0.21mg/l 임을 밝히고 있어 넙치나 승어가 이보다는 내성이 강하지만 조피볼락은 이보다 훨씬 약한 것으로 나타났다. 특히 미국 수질기준(1974)에서 제시한 적용계수를 48hr-LC50에 곱하여 MATC를 구하여 보면 조피볼락의 경우 $0.0007\sim 0.007\text{mg/l}$ 이다. 이는 전라북도(1994)가 보고한 92~

93년도의 금강 하구역에서 고군산열도 주변 해역의 수은 농도가 $0.001\sim 0.005\text{mg/l}$ 인 점을 고려하여 볼 때 치어기의 조피볼락에 대한 수은 독성을 간과할 수 없는 상태라고 판단된다.

5. 카드뮴

카드뮴은 도금, 안료, 니켈-카드뮴 전지, 플라스틱 안정제 등으로 널리 이용되고 있으며 카드뮴에 의한 건강 장해 연구가 비교적 역사가 짧은 만큼 수생동물을 대상으로 한 카드뮴에 의한 수독성학적 연구 역시 그 역사가 매우 짧다.

본 연구에 의한 카드뮴의 독성에 대하여 Fig. 5에서 살펴보면 다음과 같다.

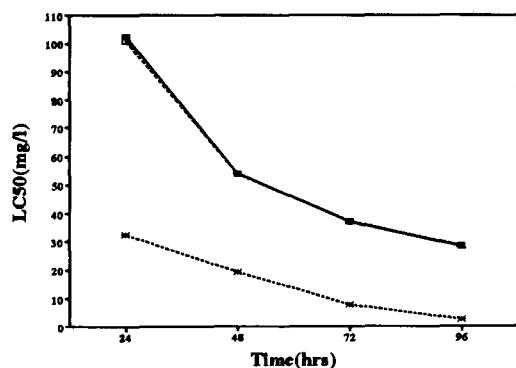


Fig. 5. The effects of cadmium($\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) on marine fishes.

넙치에 대한 카드뮴의 48hr-LC50은 54mg/l , 96hr-LC50은 28.4mg/l 이었고, 승어에 대한 카드뮴의 48hr-LC50은 19.3mg/l , 96hr-LC50은 2.55mg/l 이었으며, 조피볼락에 대한 카드뮴의 48hr-LC50은 53.8mg/l , 96hr-LC50은 28.7mg/l 으로 나타났다. 카드뮴에 대한 내성은 조피볼락 > 넙치 > 승어의 순서였다. Middaugh and Dean(1977)은 Mummichog(*F. heteroclitus*)가 성어일 때 96hr-LC50은 43.0mg/l 이고 부화 후 7일째는 12.0mg/l 임을 밝히고 있다. 이와 같이 비록 종은 틀리지만 해산어류인 Mummichog(*F. heteroclitus*)의 성어와 치어의 내성비가 3.6임을 고려하여 볼 때 승어의 치어기에서도 낮은 농도의 LC50이 예상된다.

6. LAS

합성세제로 이용되고 있는 LAS는 가정용 세제, 공업용 세제, 섬유 유연제 및 해양 유류 오염 분산

I. 魚類에 미치는 毒性

제 등으로 사용된다. 배출된 세제 찌거기가 원인이 되는 하수처리장과 하천에서의 거품 발생과 분해성 그리고 수용성과 세척력의 우수성 때문에 경성 세제인 측쇄형 알킬벤젠솔폰산나트리움(ABS)으로부터 연성 세제인 직쇄형 알킬벤젠솔폰산나트리움(LAS)으로 사용 전환하게 되었다. LAS는 ABS보다 그 독성은 강하나 이와 같은 우수성 때문에 현재는 거의 모든 세제가 LAS이다.

한편 LAS의 수생생물에 대한 영향은 일반적으로 강하며 여러 조직에 손상을 끼치고 미각 및 취각응답에도 악영향을 끼친다.

본 연구에 의한 LAS의 독성에 대하여 Fig. 6에서 살펴보면 다음과 같다.

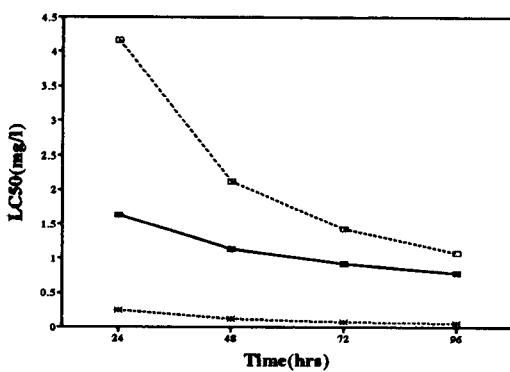


Fig. 6. The effects of LAS on marine fishes.

넙치에 대한 LAS의 48hr-LC50은 1.14mg/l , 96hr-LC50은 0.79mg/l 이었고, 숭어에 대한 LAS의 48hr-LC50은 0.12mg/l , 96hr-LC50은 0.06mg/l 이었으며, 조피볼락에 대한 LAS의 48hr-LC50은 2.12mg/l , 96hr-LC50은 1.08mg/l 으로 나타났다. LAS에 대한 내성은 조피볼락 > 넙치 > 숭어의 순서였다. 한편 이·진(1984)은 미꾸라지 48hr-LC50은 12.59mg/l , 96hr-LC50은 4.00mg/l 이라고 밝혔는 바 위의 결과를 비교해 보면 해산어의 내성이 이보다 적은 듯하였다.

본 연구에서 실험한 어종이 주로 서해 균해의 유용어종으로 해양오염에 쉽게 노출될 수 있는 어종이다. 그러나 단일종의 오염 물질을 적용한 실험 방법이기에 실제 환경에서는 해수의 다양한 구성 성분과 환경조건 등으로 각종 Micropollutant의 독성이 강화 또는 약화되는 등 다른 독성효과가 기대되어 진다. 특히 수온의 경우 조피볼락에서 이미 MATC에 가까운 현장 농도가 보고되어 있는 만큼

좀 더 구체적인 연구가 필요하며, 또한 대상 생물을 어류 이외의 생물을 택할 필요가 있다. 따라서 어류보다 활동 범위가 제약되어 주변 환경의 영향을 많이 받는 패류와 갑각류를 대상으로 하여 제II보에서 보고하고자 한다.

요 약

해역에 오염을 일으킬 것으로 예상되는 Micropollutant로서 크롬, 구리, 아연, 수은, 카드뮴 및 LAS를 택하여 서해안의 대표적인 유용 어종인 조피볼락, 넙치 및 숭어에 대한 급성독성실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 각종 중금속이나 LAS에 대한 넙치, 숭어, 조피볼락의 내성은 일정한 경향이 없었으나 기수성 어류인 숭어가 대체로 약하였고 독성물질 중 수은과 LAS의 독성이 특히 강하였다.
2. 크롬의 어종별 96hr-LC50은 8.4mg/l , 숭어 1.14mg/l , 조피볼락 26.65mg/l 으로 조피볼락이 타어종에 비해 내성이 훨씬 강하였다.
3. 구리의 어종별 96hr-LC50은 넙치 16.1mg/l , 숭어 2.32mg/l , 조피볼락 0.18mg/l 으로 조피볼락의 내성이 타어종에 비해 매우 낮았으며 특히 조피볼락의 MATC는 $0.053\sim 0.0053\text{mg/l}$ 으로 서해 연안역의 92~93년도 농도가 $0.003\sim 0.012\text{mg/l}$ 인 점으로 보아 구리 오염에 주의할 필요가 있음을 알 수 있었다.
4. 아연의 어종별 96hr-LC50은 넙치 5.2mg/l , 숭어 13.75mg/l , 조피볼락 6.95mg/l 으로 나타났다.
5. 수은의 어종별 96hr-LC50은 넙치 0.28mg/l , 숭어 0.1mg/l , 조피볼락 0.01mg/l 으로 조피볼락이 타어종에 비해 내성 낮았으며, 특히 조피볼락의 MATC는 $0.0007\sim 0.007\text{mg/l}$ 으로 92~93년도의 서해 연안역의 수은 농도가 $0.001\sim 0.005\text{mg/l}$ 인 점을 고려하여 볼 때 수은 오염에 주의할 필요가 있음을 알 수 있었다.
6. 카드뮴의 어종별 96hr-LC50은 넙치 28.4mg/l , 숭어 2.55mg/l , 조피볼락 28.7mg/l 으로 나타났다.
7. LAS의 96hr-LC50은 0.79mg/l 이었고, 숭어에 대한 96hr-LC50은 0.06mg/l , 조피볼락 1.08mg/l 으로 기수성 어류인 숭어의 내성이 매우 낮은 점이 특이하였다.

참 고 문 헌

- Albert, L. L. 1982. Principles of Biochemistry. A. Sally and F. June(eds). In Human Nutrition. Worth Publishers, Inc. New York, pp. 783~786.
- Benoit, D. A. 1976. Toxic effects of hexavalent chromium on brook trout(*Salvelinus fontinalis*) and rainbow trout(*Salmo gairdneri*). Water Res., 10, 497~500.
- Black, J. J. and P. C. Bauman. 1991. Carcinogens and cancers in freshwater fishes. Environ. Health Perspect, 90, 27~33.
- Cairns, J. Jr. and J. J. Loos. 1966. Changes in guppy populations resulting from exposure to dieldrin. Prog. Fish. Cult., 28, 220~226.
- Kimura, I., M. Yamashita, N. Kinae, H. Kumai and G. Nakamura. 1990. The croaker(*Nibea mitsukurii*) and the sea catfish(*Plotosus anguillaris*): Useful biomarkers of coastal pollution. eds. In Biomarkers of Environmental Contamination. Lewis Publishers, Florida, pp. 73~84.
- Kinae Naohide. 1993. Evaluation of Environmental Water Qualities and Fish Tumors. Water and Waste, 35, 51~60.
- Matida, Y., H. Kumada, S. Kimura, Y. Saiga, T. Nose, M. Yokote and H. Kawatsu. 1972. Toxicity of mercury compounds on aquatic organisms and accumulation of the compounds by the organisms. Bull. Fresh. Fish. Res. Lab., 21, 197~227.
- Middaugh, D. P. and J. M. Dean. 1977. Comparative sensitivity of eggs, larvae and adults of the estuarine teleosts, *Fundulus heteroclitus* and *Menidia menidia* to cadmium. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 17, 645~652.
- National Academy of Science and National Academy of Engineering. 1974. Water Quality Criteria 1972. EPA Ecol.
- Rehwoldt, R., G. Bida and B. Nerrie. 1971. Acute toxicity of copper, nickel and zinc ions to some Hudson River fish species. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 6, 445~448.
- Rehwoldt, R., L. W. Menapace and B. Nerrie. 1972. The effect of increased temperature upon the acute toxicity of some heavy metal ions. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 8, 91~96.
- Wilson, R. C. H. 1972. Prediction of copper toxicity in receiving water. J. Fish. Res. Bd. Canada, 29, 1500~1502.
- 李廷烈·陣平. 1984. 미꾸리 仔魚에 대한 合成洗劑의 急性毒性. Bull. Korean Fish. Soc., 17(2), 139~142.
- 全羅北道. 1992. 새만금 事業으로 인한 被害影響評價 報告書, pp. 56~58.

1994년 8월 13일 접수

1994년 9월 10일 수리