

환경 중 Thiram에 대한 초기위해성평가

김은주 · 김현미[†] · 유선경 · 백용욱 · 노희영 · 엄익춘 · 김필제

국립환경과학원 위해성평가연구과

Initial Risk Assessment of Thiram in Environment

Eunju Kim, Hyun-Mi Kim[†], Sunkyoung Yoo, Yong-Wook Baek,
Hee-young Ro, Ig-Chun Eom, and Pilje Kim

Risk Assessment Division, National Institute of Environmental Research, Incheon 404-708, Korea

Received June 15, 2011/Accepted September 30, 2011

Thiram is a High Production Volume Chemical (HPV), mainly used as vulcanizing agents in the rubber industry, complexing agents and catalyser. In Korea, the production volume is about 604 tonnes/year as of 2006. The aim of this present investigation is to evaluate the toxic potential of thiram for the environment. In this study, Quantitative Structure-Activity Relationships (QSARs) are used to get adequate information on the environment fate and pathways. In water, this substance is rapidly broken down by hydrolysis and photodegradation, especially under acidic conditions. It is not readily biodegradable and has a low bioaccumulation potential. 72 hr-EC₅₀ (growth rate) and 72hr-EC₅₀ (yield) for algae were 0.19 mg/L, 0.060 mg/L, respectively. The 48hr-EC₅₀ for daphnia was 0.036 mg/L and the 96hr-LC₅₀ of acute toxicity to fish was 0.17 mg/L. From the acute toxicity value of algae, daphnia and fish, an assessment factor of 100 was used to determine the predicted no effect concentration (PNEC). The PNEC was calculated to be 0.36 µg/L based on the 48hr-EC₅₀ daphnia (0.036 mg/L). Based on these data, it is concluded that the substance possesses properties hazardous to the environment. Therefore, environment exposure assessment is recommended.

Key words: GLP, HPV, Initial risk assessment, SIDS, Thiram

1. 서 론

현재 전 세계적으로 유통되고 있는 화학물질 수는 약 10만 여종으로 매년 2,000종의 화학물질이 새롭게 시장에 진입하고 있다. 급속한 개발과 산업화에 따라 전 세계적으로 화학물질의 사용량이 증가하고 있고 이로 인한 오염물질이 배출되고 있어 자연환경의 훼손과 인체 건강에 대한 피해가 가시화되고 있다¹⁾. 이에 국제적으로 환경오염의 원인물질로서 유해화학물질 관리의 중요성이 인식되고 있고 우리나라뿐만 아니라 국제사회의 중요한 환경정책 과제의 하나가 되었다. OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development)에서는 화학물질을 관리하기 위한 방안으로

대량생산화학물질 초기위해성평가(Screening Information Data Set, SIDS) 사업을 회원국과 협력하여 수행하고 있다. OECD SIDS 사업은 회원국 또는 EU 국가에서 1,000 톤/년 이상 생산되거나 수입되는 대량생산화학물질(high production volume chemicals, HPV chemicals)에 대한 물리·화학적 특성, 노출 및 환경거동, 생태독성, 인체건강독성의 초기위해성평가를 수행하여 조사된 화학물질에 대하여 잠재적 위해성에 대한 결론 및 권고사항을 정하는 것이다. 우리나라에서는 1999년부터 OECD 대량생산화학물질 초기위해성평가 사업에 참여하고 있다. OECD 회원국은 1993년부터 2010년 10월까지 1,380물질에 대하여 평가를 완료하였고, 그 중 920개 물질은 국제화학물질위원회(Inter-

[†]To whom correspondence should be addressed.

Tel: +82-32-560-7169, Fax: +82-32-568-2037, E-mail: hmikim@korea.kr

national Council of Chemical Association, ICCA)에서 회원국과 협력하여 평가하고 있다. 그 중에서도 유독물질인 티람(thiram)은 우리나라에서 2006년 604 톤이 생산되었고 사용량과 수입량은 각각 836 톤, 694 톤으로 가황촉진제, 복합제, 접촉제, 합성출발물질 및 중간체, 촉매, 산화제, 안정제, 노화방지제 및 살균제로 사용되고 있다²⁾. 따라서 본 연구에서는 신뢰성 있는 문헌자료의 물리·화학적 특성과 환경 거동을 확인하고자 하였고 OECD Test Guideline에 따라 생태독성시험을 수행하여 이를 기초로 환경에 대한 초기위해성평가를 수행하였다.

2. 실험방법

2.1. 물리·화학적 특성

본 연구에서는 물리·화학적 특성 중에서 SIDS 필수항목인 녹는점, 끓는점, 밀도, 증기압, 분배계수, 수용해도, 산화환원전위 및 해리상수에 대하여 “OECD 대량생산화학물질 조사 지침서(OECD, 2007)”에서 추천하고 있는 Merck Index, CRC HandBook of Chemistry and Physics, HSDB(Hazardous Substance Data Bank) on TOXNET, Hawley's Condensed Chemical Dictionary 및 The Pesticide Manual 등과 같은 데이터베이스로 검색하였다.

2.2. 환경노출 및 거동

환경 거동은 CHRIP(CheMical Risk Information Platform) Database, HSDB on TOXNET, ARS Pesticide Properties Database 등의 데이터베이스를 검색하였다. 그 결과 가수분해, 헨리상수 이외의 다른 분야에서는 자료가 존재하지 않았기 때문에 공기 중 광분해, 환경분포(Environmental Distribution)는 미국 환경 보호청(EPA)과 SRC(Syracuse Research Corporation)에 의해 개발된 Estimations Programs Interface(EPI) Suite™을 이용하였다. 미생물 분해시험은 OECD Guidelines for testing of chemicals No. 301C, Modified MITI test (I): “Ready Biodegradability Test”에 따라 수행하였다. 미생물 분해 시험 시에 접종한 미생물군은 각 계절별로 하천과 도시하수처리장, 산업체 폐수처리장 등의 15개 지역에서 채취한 미생물 시료를 1개월간 혼합하여 배양시킨 후 접종균으로 사용하였다. BOD meter를 사용하여 BOD incubator 안에서 미생물 분해시험을 수행하였고 미생물의 활성을 비교

하는 대조물질로는 아닐린(aniline)을 사용하였다. 접종한 미생물은 생균수가 10^7 cells/mL 이상인 활성슬러지 6 mL를 처리하였고 대조물질과 시험물질의 분석은 HPLC(High Performance Liquid Chromatography)를 사용하였다.

2.3. 생태독성

어류, 물벼룩, 조류에 대한 생태독성시험은 기존의 신뢰성 있는 문헌이 존재하지 않아 OECD Test Guideline에 따라 우수실험실운영(Good Laboratory Practice, GLP) 기관에서 수행하였다.

2.3.1. 어류 급성독성시험

어류 급성독성시험은 OECD Guidelines for testing of chemicals No. 203: “Fish, Acute Toxicity Test”에 따라 시험물질 특성을 반영하여 반지수식(semi-static)으로 수행하였다. 시험어종은 수생 생태계의 독성물질의 유해성 평가에 가장 널리 사용되고 있는 담수산 어류로 사육이 용이하고 비교할 수 있는 독성자료가 많이 축적되어 있으며 OECD TG 추천어종인 송사리(*Oryzias latipes*)를 사용하였다. 송사리의 체장은 2.85 ± 0.14 cm, 무게는 0.26 ± 0.02 g이었으며 시험개시 24시간 전부터 절식시켰다. 사육수 및 희석수는 수돗물을 필터유수살균기로 여과 후에 자외선 정제수를 사용하였으며 경도는 50.6 mg/L as CaCO_3 이었다. 시험용액 조제 시에는 유기용매인 99.8% dimethyl formamide (N,N-Dimethylformamide)를 사용하였으며 시험용액 중의 시험물질은 HPLC(High Performance Liquid Chromatography)를 이용하여 분석하였다. 농도설정시험은 대조군, 2, 0.2 및 0.02 mg/L로 설정하였다. 노출기간 동안 대조군 및 0.02 mg/L에서 송사리의 사망이 관찰되지 않았고 누적사망수는 0.2 mg/L에서 96시간에 3마리, 2 mg/L에서는 24, 48, 72, 96시간에 각각 5마리이었다. 따라서 분시험의 시험농도는 최고농도를 1 mg/L로 하고 공비는 2.2로서 대조군, 0.45, 0.21, 0.09, 0.04 및 0.02 mg/L로 설정하였으며 시험농도 당 10마리를 반복 없이 처리하였다. 시험기간 동안 수온은 22.5~23.6 °C, 용존산소농도는 7.10~7.84 mg/L, pH는 7.06~7.64, 광주기는 16 hr 점등/8 hr 소등하였다. 시험기간 동안 먹이와 공기는 공급하지 않았고 관찰은 치사어와 독성 증상을 관찰하여 기록하였다. 육안으로 관찰시 아가미를 비롯한 몸의 움직임이 없고 미병부에 자극을 주어도 반응이 없는 경우를 치사한 것으로 간주하였다. 시험

결과분석은 Trimmed Spearman-Kärber법(US EPA)에 의하여 96시간 LC₅₀ 값과 95% 신뢰한계를 구하였다.

2.3.2. 물벼룩 급성독성시험

물벼룩 급성독성시험은 OECD Guidelines for testing of chemicals No. 202: "Daphnia sp., Acute immobilization test"에 따라 지수식(static)으로 수행하였다. 시험생물은 OECD TG 추천종인 물벼룩(*Daphnia magna*)으로 24시간미만의 어린개체를 사용하였다. 사육수 및 희석수는 Elendt M4 배지를 사용하였고 경도는 250 mg/L as CaCO₃이었다. 시험기간 동안 수온은 19.9~20.4°C, 용존산소농도는 6.85~7.64 mg/L, pH는 7.11~7.74, 광주기는 16 hr 점등/8 hr 소등하였으며 시험기간 동안 먹이는 공급하지 않았다. 시험용액 조제 시 유기용매인 99.8% dimethyl formamide(N,N-Dimethylformamide)를 사용하였으며 시험용액 중의 시험물질은 HPLC(High Performance Liquid Chromatography)를 이용하여 분석하였다. 농도설정시험은 대조군, 0.2, 0.02 및 0.006 mg/L로 설정하였다. 누적유영저해수는 설정농도 0.2 mg/L에서 노출 개시 24, 48시간 후에 각각 10 마리였고 대조군 및 0.02 mg/L 이하에서는 유영저해가 관찰되지 않았다. 최고농도인 0.2 mg/L에서 물벼룩의 유영저해율이 100%이며 0.02 mg/L에서는 유영저해율이 0%이므로 본시험의 최고농도를 0.2 mg/L로 하였다. 공비는 1.78로서 대조군, 0.11, 0.06, 0.04 및 0.02 mg/L로 설정하였으며 시험농도 당 노출 마리수는 총 20마리로 하였다. 관찰은 노출 개시 후 24, 48시간에 대조군 및 시험물질에 대하여 시험용기를 부드럽게 움직여 준 후 약 15 초간 관찰하였을 때 일부기관(촉각, 후복부 등)은 움직이나 수중에서 자립적으로 이동하지 못하는 개체를 영향 받은 것으로 간주하였다. 시험 결과산출은 Trimmed Spearman-Kärber법(US EPA)에 의하여 48시간 EC₅₀ 값과 95% 신뢰한계를 구하였다.

2.3.3. 조류 성장저해시험

조류 성장저해시험은 OECD Guidelines for testing of chemicals No. 201: "Fresh algal and cyanobacteria, growth inhibition test"에 의해 지수식(static)으로 실시하였다. 수생 생태계의 독성물질 유해성 평가에 감수성이 큰 단세포 조류종으로 세포주의 계대배양이 용이하고 비교할 수 있는 독성자료가 많이 축적되어 있으며 OECD TG 추천종인 담수녹조류(*Pseudokirchneriella subcapitata*)(Strain No. ATCC 2477633)를 사용하였

다. 시험시 조류의 배양액은 OECD 배지를 사용하여 시험 조류의 농도를 1×10⁴ cells/mL가 되도록 배양액으로 희석한 후 3~4일 간격으로 연속 계대배양하였다. 전배양은 시험물질 처리 4일 전에 배양액내의 생물량이 0.5×10⁴ cells/mL가 되도록 배양액으로 희석한 후 진탕배양으로 온도 23.2±2°C, 조도 4,440~8,880 Lux, 100 rpm 조건으로 하였다. 농도설정시험은 대조군, 2, 0.2, 0.02 및 0.006 mg/L로 설정하였고 최고농도인 2 mg/L에서 조류세포의 평균특이성장율에 대한 저해율이 87.4%이고 0.02 mg/L에서는 저해가 관찰되지 않았다. 따라서 본시험의 최고농도를 2 mg/L로 하고 공비는 3.15로서 대조군, 0.6, 0.2, 0.06 및 0.02 mg/L로 설정하였다. 시험용액이 담긴 플라스크에 전배양한 조류 현탁액을 가지고 조류 세포의 초기 생물량이 1×10⁴ cells/mL가 되도록 한 후 전배양 조건과 동일하였다. 시험용액 조제와 시험용액 중의 시험물질 분석은 물벼룩 급성독성시험과 동일하였다. 관찰 및 측정은 노출 개시 후 72시간에 대조군 및 시험물질에 대하여 각 1개의 플라스크에서 조류세포를 취해 형태학적 변화(팽창, 응집, 위축, 탈색, 파열)의 유무를 관찰하였다. 각 시험농도별 성장저해는 평균특이성장율(average specific growth rate)과 수율(yield)을 이용한 계산법을 이용하였고 EC₅₀ 값은 Logit법으로, 통계처리는 SAS(version 9.1.3, USA)를 이용하였으며 무영향관찰농도(NOEC)와 최저영향관찰농도(LOEC)는 Dunnett's t-test와 Mann-whitney u-test를 이용하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 물리·화학적 특성

티람은 bis(dimethylthiocarbamoyl)disulfide의 동의어로 흰색의 결정성 분말이며 특유의 냄새를 가지고 있는 물질로서 물리·화학적 특성은 다음과 같다(Table 1).

3.2. 환경노출 및 거동

티람은 dimethyl dithiocarbamate의 화합물로서 농작물 피해 방지, 보관 또는 운반 중 수확물 보존을 위해 살균제로 사용되며, 이 과정에서 환경 중에 직접 노출될 수 있다. 농약으로 인한 음용수 노출은 지하수나 표층수 오염을 통해 일어날 수 있다⁸⁾. 환경부 화학물질 배출량조사제도(TRI)에 따르면, 2002년부터 2006년도에 고무제품에 사용된 티람의 환경 배출량은 다음과 같

Table 1. Summary of physico-chemical properties

Property	Values
Physical state	White or colorless to yellow, crystalline powder, characteristic odor ^{3,4)}
Melting point	155.6°C ³⁾ , 155~156°C ^{4,5)}
Boiling point	129°C (at 20 mmHg, decomposes before boiling) ³⁾
Density	1.29 g/cm ³ (at 20°C) ⁴⁾
Vapour pressure	2.3×10 ⁻³ Pa (at 25°C, measured) ⁶⁾
Water solubility	Insoluble ^{4,5)} , 18 mg/L (at room temperature, measured) ⁶⁾
Partition coefficient n-octanol/water (log K _{ow})	1.73 (measured) ⁶⁾
Henry's law constant	3.26×10 ⁻⁷ atm·m ³ /mole ⁷⁾

다⁹⁾(Table 2).

티람의 대기 중 안정성에 대한 실험 데이터는 존재하지 않았다. 광분해성의 경우, AOPWin을 이용하여 대기 중 OH 라디칼의 광화학적 반응에 의한 티람의 반감기는 0.03일, 속도상수는 3.62×10⁻¹⁰ cm³/molecule·sec으로 계산되었고, 12시간 조사(irradiation)한 OH 라디칼의 농도는 1.5×10⁶ OH/cm³으로 추정되었다¹⁰⁾.

물 및 토양 내 티람의 광분해 속도상수는 각각 3.8 day⁻¹, 0.0346 day⁻¹로 보고되었고¹¹⁾, Klisenko *et al.*,¹²⁾의 연구에서 가수분해 반감기는 pH 3.8, 5.7, 7, 8에서 각각 9.5, 108, 1,123 및 3,316시간으로 나타났다.

EPIWin을 이용한 Fugacity level 모델의 계산결과, 티람이 대기, 토양, 물에 동시 배출될 경우 주로 토양(80.4%)과 물(19.0%)에 분포되며, 대기와 퇴적물에는 미량 분포할 것으로 예측되었다. 대기로 배출될 경우는 티람이 토양(90.5%), 대기(5.0%) 및 물(4.4%)에 분포하며, 퇴적물에는 미량 분포할 것으로 예측되었다. 그리고 토양으로 배출될 경우 주로 토양(99.0%) 내에 머물러 있으며, 물로 배출될 경우는 물(96.7%), 퇴적물(3.3%)에 분포할 것으로 예측되었다¹⁰⁾(Table 3).

토양흡착계수(K_{oc})는 676로 토양 내 이동성이 낮은 것으로 보이고¹³⁾ 헨리상수는 3.26×10⁻⁷ atm·m³/mole로 습한 토양과 수표면에서 비휘발성이었다^{7,14)}.

미생물분해 시험은 OECD TG 301C에 따라 100 ppm(W/V)에서 28일간 실시한 결과, BOD측정에 의한

Table 2. Releases of thiram into the environment

Year	Release (kg/year)		
	Air	Water	Soil
2002	40	0	0
2003	30	0	0
2004	155	0	0
2005	37	0	0
2006	144	0	0

Table 3. Environmental distribution with Fugacity Level III model

Compartment	Release to all three (%)	Release to air (%)	Release to water (%)	Release to soil (%)
Air	0.0	5.0	0.0	0.0
Water	19.0	4.4	96.7	0.9
Soil	80.4	90.5	0.0	99.0
Sediment	0.6	0.1	3.3	0.1

미생물분해는 측정되지 않았으며, HPLC 분석에 의한 미생물 분해율은 28일 후 42.9%를 나타내었다. 시험 온도는 28일 동안 25.0±0.1°C이었고, 시험 이후 pH 값은 7.8~8.0이었다. OECD 미생물 분해 기준치(pass level of biodegradability) 60%를 기준으로 볼 때, 티람은 수생태 환경에서 미생물에 의해 쉽게 분해되지 않는 것으로 보였다.

그리고 잉어를 이용한 6주간 생물농축 시험에서 티람 농도 25 µg/L와 2.5 µg/L에서 생물농축계수(Bioconcentration Factor, BCF) 값은 각각 1.1~4.4 및 <3.4이었다. 이를 토대로 티람의 생물 내 축적 가능성이 낮다는 것을 알 수 있었다⁷⁾.

3.3. 생태독성

3.3.1. 어류 급성독성시험

시험용액 중의 시험물질농도의 안정성 시험에서는 0.02 및 10 mg/L의 시험용액으로부터 조제 직후, 24, 48, 72 및 96시간에 안정성을 확인한 결과 시험용액 중의 시험물질농도는 48시간 동안 안정하였고 초기측정 농도 대비 변동률 ±20% 이내이었고 정밀성은 0.10~2.63%이었다. 티람의 96시간 어류 급성독성시험은 설정농도 1, 0.45, 0.21, 0.09, 0.04, 0.02 mg/L(평균측정농도 0.41, 0.20, 0.076, 0.066, 0.031 mg/L) 및 대조군(용매 대조군 포함)에서 실시하였으며 노출기간

중 대조군 및 0.45 mg/L 이하에서는 이상증상이 관찰되지 않았다. 누적사망수는 24, 48, 72 및 96시간에 0.45 mg/L에서 각각 1, 4, 4 및 6마리였으며 1 mg/L에서는 각각 3, 6, 8 및 10마리였다(Table 4). 일반증상은 노출기간 동안 1 mg/L에서 평형실조(loss of equilibrium)가 관찰되었고 대조군 및 0.45 mg/L 이하에서는 이상증상이 관찰되지 않았다. 송사리(*Oryzias latipes*)의 96시간 반수치사농도(LC₅₀) 값은 0.17 mg/L이었으며 95% 신뢰한계는 0.13~0.22 mg/L이었고, 노출기간 중 무영향관찰농도(NOEC) 및 최소영향관찰농도(LOEC)는 각각 0.076 및 0.20 mg/L이었다.

3.3.2. 물벼룩 급성독성시험

시험용액 중의 시험물질농도의 안정성 시험에서는 0.02 및 1 mg/L의 시험용액으로부터 조제 직후, 24 및 48시간에 안정성을 확인한 결과 시험용액 중의 시험물질농도는 48시간 동안 안정하였다. 초기측정 농도 대비 변동률 ±20% 이내이었고 정밀성은 0.60~3.73%이었다. 물벼룩(*Daphnia magna*) 급성독성시험은 설정농도 0.2, 0.11, 0.06, 0.04, 0.02 mg/L(평균측정농도 0.1560, 0.0860, 0.0450, 0.0270) 및 대조군(용매대조군 포함)에서 실시하였다. 누적유영저해수는 노출개시 24시간 후에 설정농도 0.06, 0.11 및 0.2 mg/L에서 각각 1, 3 및 19마리가 노출개시 48시간 후에는 0.04, 0.06, 0.11 및 0.2 mg/L에서 각각 2, 17, 19 및 20마리이었다. 대조군 및 0.02 mg/L에서는 유영저해가 관찰되지 않았다(Table 5). 그러나 노출개시 48시간 후에 0.04 mg/L 이상에서는 추와 및 사망의 유영저해가 관찰되었다. 48시간 반수영향농도(EC₅₀)는 0.036 mg/L, 95% 신뢰한계는 0.032~0.040 mg/L이었고 최소영향관찰농도(LOEC)는 노출개시 48시간 후에 0.0270 mg/L이었다.

Table 5. Cumulative immobilization of *Daphnia magna* for thiram during 48hr exposure

Nominal Concentration (mg/L)	Mean measured concentration (mg/L)	Cumulative number of organism immobilised (Immobility, %)	
		24 hr	48 hr
Control	-	0 (0)	0 (0)
Solvent control	-	0 (0)	0 (0)
0.02	-	0 (0)	0 (0)
0.04	0.0270	0 (0)	2 (10)
0.06	0.0450	1 (5)	17 (85)
0.11	0.0860	3 (15)	19 (95)
0.2	0.1560	19 (95)	20 (100)

3.3.3. 조류 성장저해시험

시험용액 중의 시험물질농도의 안정성 시험에서는 0.02 및 10 mg/L의 시험용액으로부터 조제 직후, 24, 48 및 72시간에 안정성을 확인한 결과 시험용액 중의 시험물질농도는 48시간 동안 안정하였다. 초기측정 농도 대비 변동률 ±20% 이내이었고 정밀성은 <4.00%이었다. 단세포 담수녹조류(*Pseudokirchneriella subcapitata*)을 이용한 조류 성장저해시험은 2, 0.6, 0.2, 0.06, 0.02 mg/L(평균측정농도 1.12, 0.36, 0.10, 0.03, <0.025 (under the detection limit) mg/L) 및 대조군(용매대조군 포함)을 설정해 72시간 노출시킨 결과는 Table 6에 나타내었다. 노출개시 72시간 후에 설정농도 0.02 mg/L를 제외하고 모든 시험물질 처리군에서 측정된 생물량은 대조군과 비교해서 적었다. 시험물질 처리군간의 비교에서는 저농도보다 고농도의 시험물질 처리군에서 생물량이 적었다. 노출기간 동안 생물량에 대한 성장곡선은 대조군에 비해 시험물질 처리군에서 감소하는 경향을 보였다. 그리고 노출개시 72시간 후에 조류세포를 관찰한 결과 대조군 및 설정농도 0.2 mg/L

Table 4. Cumulative mortality of *Oryzias latipes* for thiram during 96hr exposure

Nominal Concentration (mg/L)	Mean measured concentration (mg/L)	Cumulative number of dead fish (Mortality, %)			
		24 hr	48 hr	72 hr	96 hr
Control	-	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
Solvent control	-	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
0.02	-	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
0.04	0.031	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
0.09	0.066	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
0.21	0.076	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
0.45	0.20	1 (10)	4 (40)	4 (40)	6 (60)
1	0.41	3 (30)	6 (60)	8 (80)	10 (100)

Table 6. Biomass of *Pseudokirchneriella subcapitata* for thiram during 72hr exposure

Nominal Concentration (mg/L)	Mean measured concentration (mg/L)	Biomass (cells/mL)			
		0 hr	24 hr	48 hr	72 hr
Control	-	10,000	54,333	263,333	1,280,000
Solvent control	-	10,000	54,333	256,667	1,260,000
0.02	<0.025*	10,000	52,333	296,667	1,286,667
0.06	0.03	10,000	53,333	300,000	1,180,000
0.2	0.10	10,000	55,333	114,333	163,333
0.6	0.36	10,000	28,333	34,667	45,667
2	1.12	10,000	21,333	19,333	18,000

*Limit of Detection : 0.025 mg/L

이하의 시험물질 처리군에서 세포형태의 이상은 관찰되지 않았다. 그러나 0.6 및 2 mg/L의 시험물질 처리군에서는 위축이 관찰되었다. 72시간 E_1C_{50} (평균특이성장률) 값은 0.19 mg/L이고 95% 신뢰한계는 0.16~0.21 mg/L이며 E_yC_{50} (수율) 값은 0.06 mg/L이고 95% 신뢰한계는 0.055~0.066 mg/L이었다. 평균특이성장률(Average Specific Growth Rate)로부터 72시간 무영향 관찰농도(NOEC) 및 최소영향관찰농도(LOEC)는 각각 0.03 및 0.10 mg/L($\alpha=0.05$)이었다. 수율(Yield)로부터 72시간 무영향관찰농도(NOEC)는 0.03 mg/L($\alpha=0.01$)이며 최소영향관찰농도(LOEC)는 0.03($\alpha=0.05$) mg/L 및 0.10 mg/L($\alpha=0.01$)이었다.

3.4. 초기위해성평가

티람의 환경중의 초기위해성평가를 위하여 물리·화학적 특성, 환경노출 및 거동 그리고 생태독성에 대한 연구가 이루어졌다. 티람은 토양 내 이동성이 낮고 습한 토양과 수표면에서는 비휘발성이다. 특히 산성 상태에서의 물에서는 광분해와 가수분해가 빠르고 수생태 환경에서는 미생물에 의해 쉽게 분해되지 않아 생물축적의 잠재성이 낮은 물질로 평가할 수 있었다. 그리고 수생생물에 대하여, 어류, 물벼룩 및 조류의 급성독성 시험은 1.0 mg/L 이하로 비교적 독성이 높았다.

무영향예측농도(predicted no effect concentration, PNEC)는 자연 생태계의 대다수 생물종을 보호할 수 있는 안전수준으로 예를 들면 생물종의 95%를 보호할 수 있는 수준을 의미한다. 따라서 무영향예측농도(PNEC)를 도출하기 위해서는 중민감도분포를 이용하여 전체 종의 95%를 보호할 수 있는 안전수준을 추정하거나 이것이 불가능할 경우는 중요 분류군에 대한 생태독성자료 중 가장 민감한 것으로부터 평가계수를 고려해서 안전수준을 결정하는 방법을 사용할 수 있다.

본 연구에서는 수생생물에 대한 독성영향을 평가하기 위해 후자의 방법으로 PNEC 값을 예측하였고 어류, 물벼룩, 조류에 대한 각각의 독성 값으로부터 평가계수 100을 이용하였다¹⁵⁾. 어류, 물벼룩 및 조류의 생물 중에서 티람의 독성에 가장 민감한 daphnia의 독성 값 0.036 mg/L가 이용되었으며, 그 결과 PNEC 값은 0.36 μ g/L로 계산되었다.

이와 같이 수생생물에 대하여 독성영향이 있고 환경 거동 모델 예측결과 환경 중에 대부분이 토양과 물에 분포하므로 수생환경에서 티람의 독성 영향은 클 것으로 예측된다. 또한 티람은 살균제와 농약 사용으로 인한 음용수 노출로 지하수나 표층수 오염이 일어날 수 있고 전 세계적으로 광범위하게 사용되는 물질이므로 이물질에 대한 환경노출평가가 권고된다.

4. 결 론

본 연구에서는 티람의 환경분야 초기위해성평가를 수행하기 위하여 물리·화학적 특성 자료를 조사하고 환경거동 및 생태독성에 대한 모델링 예측과 시험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 티람은 흰색 결정성 분말로 녹는점과 끓는점은 155.6 °C, 129°C이며 20°C에서 1.29 g/cm³의 밀도를 갖고 있고 증기압은 2.3×10⁻³ Pa이었다. 수용해도는 18 mg/L, 옥탄올-물 분배계수는(log K_{ow}) 1.73이었으며 헨리상수는 3.26×10⁻⁷ atm · m³/mole이었다.
2. 티람은 살균제 및 농약 사용으로 인해 환경 중에 직접 노출될 수 있으며 대기 중 OH 라디칼의 광화학적 반응에 의한 티람의 반감기는 0.03일, 속도상수는 3.62×10⁻¹⁰ cm³/molecule · sec이었다. 물 및 토양 내 티람의 광분해 속도상수는 각각 3.8 day⁻¹, 0.0346 day⁻¹, 가수분해 반감기는 pH 3.8, 5.7, 7, 8에서 각

각 9.5, 108, 1,123 및 3,316시간이었다. 토양흡착계수(K_{oc})는 676, 헨리상수는 $3.26 \times 10^{-7} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mole}$ 로 습한 토양과 수표면에서 비휘발성인 것으로 예상되었다. 미생물 분해율은 28일 후 42.9%를 나타내었다.

3. 수생생물에 대한 영향은 어류(*Oryzias latipes*)를 이용한 급성독성시험에서 96 hr-LC₅₀ 값이 0.17 mg/L, 물벼룩(*Daphnia magna*) 급성독성시험에서 48 hr-EC₅₀ 값은 0.036 mg/L, 조류성장저해시험에서 *Pseudokirchneriella subcapitata*의 72 hr-EC₅₀ 값은 0.19 mg/L(growth rate), 0.06 mg/L(yield)로서 티람의 수생생물에 대한 독성값 1.0 mg/L 이하로 독성영향이 있는 것으로 평가되었다.
4. 수생생물에 대한 독성영향을 평가하기 위해 어류, 물벼룩 및 조류의 독성 값의 가장 민감한 것으로부터 평가계수 100이 이용되어 무영향예측농도(PNEC) 값은 0.36 µg/L로 예측되었다. 물리·화학적 특성, 환경노출 및 거동, 생태독성 값으로부터 티람의 초기위해성평가 결과 수생생물에 대한 독성영향 때문에 수중 환경에서의 위해성이 예측되므로 환경노출평가가 권고된다.

감사의 글

본 연구는 환경부와 국립환경과학원의 국제협력사업인 OECD 대량생산화학물질 초기위해성평가사업(SIDS)의 일환으로 수행되었으며, 본 평가는 2010년 제 31차 OECD 초기 위해성평가 전문가회의('10. 10, 영국, 옥스퍼드)에서 승인되었다. 이와 관련하여 생태독성시험과 미생물분해시험이 시행된 바이오톡스텍(주)와 한국화학연구원 안정성평가연구소에 감사드립니다.

참고문헌

1. 기존화학물질 안전성시험(2008), 2009, 국립환경과학원
2. NIER (National Institute of Environmental Research), 2006, Ministry of Environment, National Inventory of Chemicals Statistics DB, Republic of Korea
3. DR. Lide, 2004, CRC Handbook of chemistry and physics on CD-ROM, CRC Press
4. RJ. Lewis, 2001, Hawley's Condensed Chemical Dictionary 14th ed., 1098, John Wiley & Sons, Inc., New York.
5. Merck index, 2005, Version 13.4, The MERCK Index CD-ROM, Merck & Co., Inc., Whitehouse Station, NJ, USA and CambridgeSoft Corp., Cambridge, MA, USA.
6. CDS. Tomlin, 1997, The pesticide manual: a world compendium. 11th ed., 1203, Surrey, UK: British Crop Protection Council.
7. HSDB (Hazardous Substances Data Bank), Record Number 863: Thiram, 2006, US National Library of Medicine, available online at <http://toxnet.nlm.nih.gov/>
8. US EPA (U.S. Environmental Protection Agency), 2004, Reregistration eligibility decision for thiram.
9. MOE (Ministry of Environment), 2009, TRI (Toxics Release Inventory), Republic of Korea.
10. US EPA (U.S. Environmental Protection Agency), 2009, Estimations Programs Interface (EPI) Suite™ for Microsoft Windows®, v4.00, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA.
11. USDA Agric Res Service, 1995, ARS Pesticide Properties Database on Thiram (137-26-8).
12. MA. Klisenko and Msh. Vekshtein, *J. Gen. Chem.*, 1971, USSR. 41, 1125-1130.
13. J. Huuskonen, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2003, 22(4), 816-820.
14. PH. Howard, 1991, vol. III(628), Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemicals.
15. OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development), 2011, Manual For Investigation of HPV Chemicals, available online at http://www.oecd.org/document/16/0,3746,en_2649_34373_45372432_1_1_1_1,00.html