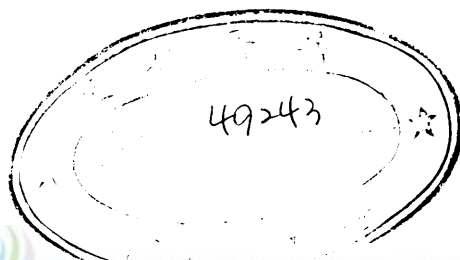


17
539.18
02717

碩士學位論文

제주항과 성산항내 유기주석화합물의
분포와 생물농축



 제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY
濟州大學校 大學院

環境工學科

安 利 善

1998年 12月

제주항과 성산항내 유기주석화합물의 분포와 생물농축

指導教授 甘 相 奎

安 利 善

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

1998年 12月

安利善의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 최 광 식 印
委 員 조 은 일 印
委 員 감 상 규 印

濟州大學校 大學院

1998年 12月

Distribution and Bioaccumulation of
Organotin Compounds
Inside Cheju Harbor and Songsan Harbor

 Lee-Sun An
(Supervised by professor Sang-Kyu Kam)

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE
REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF MASTER OF
ENGINEERING

DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

1998. 12

목 차

Summary

I. 서론	4
II. 이론적 고찰	7
1. 유기주석화합물의 거동	7
2. 유기주석화합물의 독성	10
1) 급성독성	10
2) 아급성 및 만성독성	11
3) 임포섹스(Imposex)	12
III. 재료 및 방법	14
1. 조사지역	14
2. 실험재료	14
3. 분석방법	17
1) 유기주석화합물의 분석	17
(1) 해수	17
(2) 퇴적물	18
(3) 생물체	19
2) 분석법의 회수율 및 검출한계	19
3) 퇴적물 내 유기탄소의 측정	21
4) 지질함량의 측정	21
5) 임포섹스(Imposex)의 측정	21

IV. 결과 및 고찰	22
1. 해수에서의 유기주석화합물	22
1) 농도분포	22
(1) BT화합물	22
(2) PhT 화합물	28
2) 화합물간의 상관성	31
2. 퇴적물에서의 유기주석화합물	35
1) 농도분포	35
2) 화합물간의 상관성	42
3) 분배계수	45
4) 농도분포와 유기물함량과 관계	45
3. 생물체에서의 유기주석화합물	49
1) 농도	49
(1) BT화합물	49
(2) PhT화합물	52
2) 생물농축계수	56
3) 생물농축과 지질함량과의 관계	59
4) 임포섹스	59
IV. 결 론	63
V. 참고문헌	65

List of Figures

Fig. 1. Map of study area showing Cheju Harbor and Songsan Harbor.	15
Fig. 2. Concentrations of butyltin compounds in seawaters in Cheju Harbor.	24
Fig. 3. Average ratios of each concentration of TBT, DBT and MBT to total concentration of butyltin compounds in seawaters inside Cheju Harbor(a) and Songsan Harbor(b).	26
Fig. 4. Concentrations of butyltin compounds in seawaters in Songsan Harbor.	27
Fig. 5. Relationships between TBT and DBT concentrations in seawaters inside Cheju Harbor(a) and Songsan Harbor(b).	33
Fig. 6. Relationships between total butyltin and TBT concentrations in seawaters inside Cheju Harbor(a) and Songsan Harbor(b).	34
Fig. 7. Concentrations of butyltin compounds in sediments in Cheju Harbor.	36
Fig. 8. Average ratios of each concentration of TBT, DBT and MBT to total concentration of butyltin compounds in sediments inside Cheju Harbor(a) and Songsan Harbor(b).	37
Fig. 9. Concentrations of butyltin compounds in sediments in Songsan Harbor.	39
Fig. 10. Relationships between TBT and DBT concentrations with month in sediments of Cheju Harbor(a) and Songsan Harbor(b).	43
Fig. 11. Relationships between total butyltin and TBT concentrations in sediments inside Cheju Harbor(a) and Songsan Harbor(b)	44
Fig. 12. Relationships between TBT concentrations and organic carbon contents in sediments inside Cheju Harbor(a) and Songsan Harbor(b).	48
Fig. 13. Concentrations of butyltin compounds in biota inside Cheju Harbor.	50
Fig. 14. Concentrations of butyltin compounds in biota inside Songsan Harbor.	51
Fig. 15. Average ratios of each concentration of TBT, DBT and MBT to total concentration of butyltin compounds in biota inside Cheju Harbor(a) and Songsan Harbor(b).	53
Fig. 16. Concentrations of phenyltin compounds in biota inside Cheju Harbor.	54
Fig. 17. Concentrations of phenyltin compounds in biota inside Songsan Harbor.	55
Fig. 18. Average ratios of each concentration of TPhT, DPhT and MPhT to total concentration of phenyltin compounds in biota inside Cheju Harbor(a) and Songsan Harbor(b).	57
Fig. 19. Relationships between TBT concentrations and lipid contents.	60

List of Tables

Table 1. Degradation rates for TBT removal processes in seawater	8
Table 2. Half lives of TBT, DBT and MBT in aquatic environments	9
Table 3. GC condition for analysis with flame photometric detector(FPD)	18
Table 4. The recoveries from seawater, sediment and biota (<i>T. clavigera</i>) samples spiked with organotin compounds corresponding to 0.5 $\mu\text{g Sn}$	20
Table 5. Detection limits of organotin compounds for each of the seawater, sediment and biota(<i>T. clavigera</i>) samples	20
Table 6. Concentrations of phenyltin compounds in seawaters in Cheju Harbor	29
Table 7. Concentrations of phenyltin compounds in seawaters in Songsan Harbor	30
Table 8. Correlation coefficients among butyltin compounds in seawaters inside Cheju Harbor and Songsan Harbor	32
Table 9. Correlation coefficients among butyltin compounds in sediments inside Cheju Harbor and Songsan Harbor	42
Table 10. Partition coefficient(K_d) values in sediments inside Cheju Harbor	46
Table 11. Partition coefficient(K_d) values in sediments inside Songsan Harbor	47
Table 12. Biological concentration factor(BCF) of butyltin compounds in biota inside Cheju Harbor and Songsan Harbor	58
Table 13. Occurrence and degree of imposex in <i>T. clavigera</i>	62

Summary

The distribution, behavior and effects on biota of organotin(OT) compounds were investigated inside Cheju Harbor and Songsan Harbor where a lot of steady shipping occurs. For this purpose, the seawaters and sediments were collected at several stations three times(March, June and August) in 1998, considering the mooring sites of ships. In addition, biota(*Thais clavigera*, *Liolophura japonica* and *Cellana nigrolineata*) which live in an intertidal zone inside harbor, were collected in 1998. For Cheju Harbor, *T. clavigera* was collected five times(March, April, May, July and August), and *L. japonica* and *C. nigrolineata* were collected three times(May, July and August), and for Songsan Harbor, all biota were collected three times(May, July and August).

From seawaters and sediments, the concentrations of tributyltin(TBT) and triphenyltin(TPhT) compounds that were contained in antifouling paints of ships, etc., and their degradation products(dibutyltin(DBT), monobutyltin(MBT), diphenyltin(DPhT) and monophenyltin(MPhT)), the relationships among butyltin(BT) compounds, the relationships between the concentrations of BT compounds and organic matter contents in sediments, and the partition coefficients between the concentrations of OT compounds in seawaters and sediments, were investigated. From biota, the concentrations of OT compounds, the relationships among BT compounds, biological concentration factor(BCF), the relationships between the concentrations of BT compounds and lipid contents, and the occurrence and degree of imposex in *T. clavigera*.

As OT compounds in seawaters were easily debutylated or dearylated by photolysis and biological decomposition, they showed different distribution patterns in accordance with survey time. In case of BT compounds, the majority was TBT in March and MBT in August, for Cheju Harbor, and MBT

at all survey times, for Songsan Harbor, but phenyltin(PhT) compounds were not detected at most stations and were detected in very low concentrations at few stations, compared to BT compounds.

Average concentrations of TBT, DBT, MBT and total BT in seawaters inside harbor, were 3.9 times, 11 times, 4.1 times and 5.2 times as high as those outside harbor, respectively, for Cheju Harbor, and the former were 2.1 times, 2.6 times, 2.2 times and 2.3 times as high as the latter, respectively, for Songsan Harbor, which is considered due to the ships' activities and physical factors such as an ocean current, etc..

Each BT concentration in sediments was similar irrespective of survey time, differently from that in seawaters and the majority was DBT for Cheju Harbor, TBT for Songsan Harbor. The concentrations of PhT compounds were below detection limits at most stations and very low at few stations in the same way in seawaters.

In the relationships between the concentrations of TBT and DBT, TBT and MBT, DBT and MBT, and total BT and TBT in seawaters and sediments, all the correlation coefficients were above 0.7, indicating that other sources such as DBT and MBT, except for TBT, can be ignored.

The partition coefficient represents the ratio of the contaminant concentration in sediment to that in seawater and its values for DBT and MBT in this study were higher than those obtained by Stang and Seligman(1987), which is considered due to the differences in sediment composition, etc..

In sediments, very low correlation coefficients between organic carbon contents and TBT concentrations(eg., 0.0028 for Cheju Harbor, 0.0279 for Songsan Harbor) indicate that OT concentrations are not influenced by the organic matter contents.

The concentrations of BT compounds in biota were the highest in May for

Cheju Harbor and in August for Songsan Harbor. Among BT compounds, the majority was TBT irrespective of biota species for Cheju Harbor, but for Songsan Harbor, TBT and DBT were detected in similar concentrations in case of *T. clavigera* and *L. japonica*, and DBT concentration was higher than TBT concentration in case of *C. nigrolineata*. In case of *T. clavigera* for Cheju Harbor, average TBT concentration in May, July and August was twice as high as that in March and April, which is considered that its breeding season is from May to August and it bioaccumulates OT compounds during these periods. PhT compounds in biota were detected in high concentrations differently from those in seawaters and sediments, their concentrations were the highest in July in both Cheju Harbor and Songsan Harbor, and the majority was TPhT.

BCF values of TBT and DBT in August were in the range of 20,070~52,090 and 14,750~26,100, respectively, and were the highest in *T. clavigera* among biota species for Cheju Harbor. For Songsan Harbor, its values of TBT, DBT and MBT were 35,430~62,830, 38,540~97,800 and 6,030~16,710, respectively and were the highest in *C. nigrolineata* among biota species.

The correlation coefficient between TBT concentrations and lipid contents in *T. clavigera* was relatively high(0.733) for Cheju Harbor, but very low(0.065) for Songsan harbor. It is considered that the systematic study is necessary through a continuous monitoring for this part.

The rate of occurrence of imposex in *T. clavigera* was 100 % and the relative penis length indices(RPLI) and the relative penis size indices(RPSI) which represent the degree of imposex, were in the range of 83.5~99.6 % and 58.1~98.8 %, respectively, for Cheju Harbor, and 79.7 % and 50.6 %, respectively, for Songsan Harbor.

I. 서론

유기주석화합물(organotin compound)은 농업, 산업에 다양하게 이용되고 있는 유기금속화합물의 하나로서, 주석에 1~4개의 유기그룹이 결합된 화합물이며, 유기그룹의 종류와 수에 따라 다양한 성질을 나타내어 PVC 안정제, 산업용 촉매, 살충제, 살균제, 목재의 보존제 등으로 이용되고 있다(de Mora, 1996; Nudelman, 1998). 전세계적으로 유기주석화합물의 약 70 %는 PVC의 가공시 분자구조 변화방지를 위한 안정제로서 diorganotin 및 monoorganotin 등이 사용되고 있으며 triorganotin은 주로 우수한 살충효과로 인하여 농약이나 생물 부착을 억제하는 부착방지제(antifoulant)로서 방오도료(antifouling paint)속에 첨가되어 사용되며, tetraorganotin은 주로 다른 유기주석화합물의 합성에 원료물질로서 이용되고 있다(Melinema 등, 1978). 부착방지제로 종래에는 산화제1구리(Cu_2O)가 주로 사용되었으나 유기주석화합물이 산화제1구리보다 부착방지 효과가 더 우수하고 경제적인 면에서 유용성과 유지의 편리함 때문에 '60년대 말 이래로 사용량이 급증하였다(Anderson 과 Dally, 1986).

수산분야에 있어서 유기주석화합물은 방오도료로서 선박, 해양구조물, 연안 해역의 어업생산현장에서 어장에 사용되는 양식 관련시설과 정치망 어구등 대형의 어망 등에도 사용되는데, 해수중에서 수화에 의해 서서히 용출되면서 수중 생물의 부착을 억제한다. 선박의 경우 밀면에 생물이 부착하게 되면 자주 보수를 해야 하며 또한 연료소모도 증가(선체표면이 0.01 mm 거칠어질 때마다 연료소모는 0.3~1 % 증가) 하여 선박운영에 심각한 문제가 초래되므로 대형 선박들은 보수의 번거로움이 덜하고 막대한 경제적 관점에서 방오도료를 선호하는 경향이 있다(이, 1998).

수중으로 용출된 유기주석화합물은 광분해(Seligman, 1986; Batley, 1996)와 생물학적 분해과정을 거쳐(Lee, 1989; Reader, 1992) 부유물질과 퇴적물 그리고 생물체내로 흡착되거나 축적된다(Laughlin, 1986 ; Dowson 등., 1993). 유기주석화합물 중 triorganotin은 monoorganotin나 diorganotin보다 친유성이 강하여 입자성물질에 잘 흡착한다 (Maguire 등, 1983 ; Dowson, 1993).

유기주석화합물의 독성은 유기그룹의 종류와 개수에 관련되며, triorganotin 일

때 독성이 가장 크고, 친유적인 성질과 더불어 생물체에 커다란 피해 예를 들면 임포섹스(imposex) 등을 유발할 수 있다(이, 1998). 그 중 독성이 강한 tributyltin (TBT)이 주로 방오도료로 사용되며, 효과를 증대시키기 위해 triphenyltin(TPhT)이 함께 사용된다 (Shiraishi, 1992; Stab, 1994).

해양환경내 방오도료에서 분리되어 나오는 유기주석화합물은 부착성생물 뿐만 아니라 확산을 통해 비표적 생물(non-targeting organism)에 악영향을 미치게 되어 생물부착 억제효과 이외에 생태계에 인위적인 변화를 초래하게 된다. 따라서 유기주석화합물의 사용으로 인한 환경오염문제에 대해 국내외적으로 활발한 연구가 수행되고 있다.

외국에서는 이에 관한 연구로 오염현황 및 연도별 농도 분포를 파악하기 위한 조사분석(Maguire 등, 1982; Maguire, 1984; Valkirs 등, 1986; Readman 와 Mee, 1991; Waite, 1991; Chau, 1997), 환경운명예측모델 및 거동(Muller 와 Bosshardt, 1987; Seligman 등, 1988; Muller 등, 1989; Ritsema, 1991; Yonezawa 등, 1993; Yonezawa 등, 1994; Evans, 1995; Watanabe, 1995; Traas 등, 1996), 물리화학적 특성(Byrd 등, 1986; Watanabe, 1997; Arnold, 1997; Weidenhaupt, 1997; de Mora, 1995), 생물농축특성 및 생태계에 미치는 영향 등에 대한 연구(U'ren, 1983; Waldock 과 Thanin, 1983; Beaumont 과 Newman, 1986; Short 와 Thrower, 1986; Roberts, 1987; Bushong 등, 1988; Bryan 등, 1989; Khan 등, 1993; Han 등, 1995; Takahashi, 1997; Iwata, 1997; Hongxia 등, 1998)등과 임포섹스 등 저농도에서의 독성의 영향에 관한 연구(Gibbs 등, 1987; Gibbs 등, 1988; Nias 등, 1993; Gibbs 등, 1996; Huet, 1996; Horiguchi, 1997)등 유기주석화합물에 대해 1980년대부터 광범위하게 연구가 수행되고 있다.

국내에서는 1990년대 부터 국내의 항구, 어항, 조선소 등 선박과 수산양식이 활발한 연안에서 선박에서 방출되는 유기주석화합물의 분포와 수산생물에 미치는 영향 등에 관한 연구를 수행하고 있다(한국해양연구소, 1996, 1997; Shim, 1996; Park 등, 1996; Choi 등, 1997). 이 결과에 의하면 진해만 등 남해안 여러 곳에서 참굴의 패각기형이 확인되고 있고 선박활동이 활발한 연안해역의 생물이나 퇴적물중의 TBT농도 역시 외국의 오염해역에 비해 결코 낮지 않은 것으로 조사되었으며 특히 울산만 퇴적물에서는 세계에서 가장 높은 농도가 측정되어 우리나라 연안의 TBT

오염이 심각하다고 보고하였다(이, 1998).

이러한 방오도료인 TBT의 해양환경에서의 농도 및 독성으로 인하여, 프랑스(1982), 영국(1986), 미국(1988), 일본(1990), 스웨덴(1992) 등 선진국에서는 이미 25m보다 작은 선박에 대해서는 TBT의 사용을 금지하고 있으며(Huggett 등, 1992), 특히 영국에서는 1988년 Water Research Center에서 TBT의 농도를 육수에서는 20 ng/l 해수에서는 2 ng/l의 환경기준치를 정해 시행하고 있다. 또한 국제해사기구(IMO)의 주도하에 전세계적으로 해양환경에서 TBT형태의 방오도료의 사용을 줄이려는 노력을 계속하여 왔다. 그러나 아직도 선박의 69% 정도가 이 도료를 사용하고 있으며, 사용에 대해 규제가 없는 국내에서는 건조되는 신조선의 경우 85% 이상이 이 도료를 사용하는 것으로 알려져 있다(오 등, 1995).

제주도 연안은 한·난류가 교차되고 해조와 울창한 암초로 되어 있기 때문에 각종 어·패류의 산란, 서식장 및 생육장으로서 좋은 환경조건을 갖추고 있어 제주도 연안에는 선박의 활동이 빈번하다. 그러나 최근 한국해양연구소의 보고(1997)에 의하면 제주도 항내에서 환경오염의 징후가 나타나는 등 이에 대한 대책으로서 유기주석화합물에 대한 조사가 시급한 실정이다. 따라서 수산생물을 보호·관리하기 위해서는 선박에 의한 오염으로 대두되고 있는 유기주석 화합물에 대해 체계적인 연구가 필요하다.

이 연구는 유기주석화합물의 영향에 대한 기초연구의 일환으로 선박의 출입이 빈번한 제주항과 성산항내의 유기주석화합물의 분포, 거동 및 생물에 미치는 영향을 파악코자 한다. 이를 위하여 선박의 정박위치로부터 여러 지점의 해수 및 퇴적물을 채취하여 농도분포, 각 유기주석화합물의 상관관계 및 퇴적물에서 농도분포와 유기탄소와의 관계를 살펴보고, 항내의 생물을 채취하여 생물중의 농도, 생물농축계수, 생물농축과 지질함량과의 관계 및 생물에서 임포섹스 여부를 검토하였다.

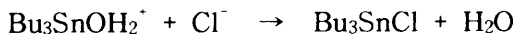
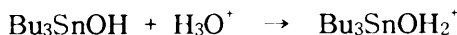
II. 이론적 고찰

1. 유기주석화합물의 거동

유기주석화합물은 물에서의 낮은 용해도와 지방에 잘 녹는 성질 때문에 주로 유기성 입자에 흡착된 후 빠르게 퇴적된다.

부착방지제로 사용되는 TBT와 TPhT는 도료에 화학적으로 결합되어 있다가 수화에 의해 서서히 용출됨으로서 선박 밑면에 부착하려는 생물들을 붙지 못하게 한다(Benitez 등, 1985). 이렇게 수중으로 방출된 유기주석화합물은 광분해(Seligman, 1986; Batley, 1996)와 생물학적 분해과정을 거쳐(Lee, 1989; Reader, 1992) 부유물질과 퇴적물 그리고 생물체내로 흡착되거나 축적되는데(Laughlin, 1986; Dowson 등, 1993), 부착성 생물뿐만 아니라 확산을 통해 근처에 있는 비표적생물에 영향을 미치므로써 생물부착을 막는 효과이외에도 생태계에 인위적인 변화를 초래하게 된다.

TBT의 경우 수중으로 유입되는 주된 형태는 $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ (tributyltin oxide, TBTO)인데, 이는 수화된 TBT 양이온으로 해리된 후 Cl^- , HCO_3^- , OH^- 등과 결합한다(Batley, 1996). 이때 주된 형태는 pH에 따라 다른데 pH가 7보다 낮을 때는 $\text{Bu}_3\text{SnOH}_2^+$ 과 Bu_3SnCl 이, pH가 8일 때는 Bu_3SnCl , Bu_3SnOH , $\text{Bu}_3\text{SnCO}_3^-$ 이며, pH가 10보다 높을 때는 Bu_3SnOH 과 $\text{Bu}_3\text{SnCO}_3^-$ 이 대부분이다. 해수의 일반적인 pH범위인 8에서의 반응은 다음과 같다(Batley, 1996):



해수에서 TBT는 광분해를 통해 탈부틸화(debutylation)가 계속해서 일어나는데

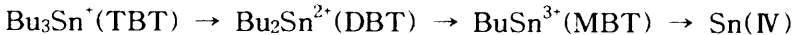
Watanabe 등(1992)에 의하면 Table 1에서 보는 바와 같이 해수에서 광분해는 60 % 이상을 차지하고, 나머지는 생물분해에 의한 것이다. 그러나 퇴적물의 경우는 이와 반대로 광분해는 10 % 정도 차지하고 나머지는 생물분해로 즉 박테리아, 조류(algae), 균류와 같은 미생물에 의해 분해된다(Magure 등, 1984, Maguire 와 Olson 과 Brinckman, 1986; Seligman 등, 1986; Stang 과 Seligman, 1986).

Table 1. Degradation rates for TBT removal processes in seawater
(Watanabe et al., 1996)

Process	Degradation(d ⁻¹)			
	Summer		Winter	
	SS-rich ^a	Open ocean	SS-rich ^a	Open Ocean
Biodegradation	86.1 %	19.8 %	90.4 %	36.8 %
Photolysis	13.8 %	79.9 %	8.8 %	60.6 %
Evaporation	0.1 %	0.3 %	0.8 %	2.6 %

a Suspended sediment-rich

수중 생물은 대부분 포유동물의 신진대사와 유사한 방법으로 TBT를 계속되는 탈부틸화 경로를 통해 분해시키며, 이 경로에 의해 다음과 같이 dibutyltin(DBT), monobutyltin(MBT)을 거쳐 최종적으로는 무기주석으로 변한다(Seligman 등, 1986; Meyers-Schulte 등, 1990; Dowson 등 1993; Saint-Louis 등, 1994):



TBT와 이의 분해산물인 DBT, MBT의 반감기는 Table 2와 같다. 해수와 퇴적물내의 반감기는 국소지역에 유기주석 화합물의 투입이나 model을 사용하여 측정(Dowson 등, 1993; Watanabe 등, 1995)되어 졌다. 표에서 알 수 있는 바와 같이 유기주석화합물의 분해는 지역적, 매질, 실험조건에 따라 차이를 보임을 알 수 있다. 해수중에서의 TBT, DBT 및 MBT의 반감기는 대략 각각 6~26일, 1~>15일, 2~14일이고 퇴적물중에서의 반감기는 TBT가 1.85년에서 8~15년 이상 등 커다란 차이를 보이고 있고, DBT는 1.5~6년, MBT는 1.85~3.7년으로 퇴적물에서의 유기주석화합물의 분해는 해수에서 보다 훨씬 길다는 것을 알 수 있다.

Table 2. Half lives of TBT, DBT and MBT in aquatic environments
(Maguire, 1996)

Species	Medium	Half-life	Location/source of medium	Reference
TBT	fresh water	6days at 20°C (subdued light)	Southern England	Thain et al. (1987)
		11days(in dark)	Daini Neya River, Osaka Prefecture, Japan	Hattori et al. (1988)
		26 days (in lab window)	Osaka, Japan	Watanabe et al. (1992)
	estuarine water	1~2 weeks at 22~28°C (in dark)	Annapolis and Baltimore Harbors	Brinckman et al. (1988)
	Seawater	6~13 day (in sunlight)	San Diego Harbor	Seligman et al. (1986)
		7~19 day (in dark)	Southern England	
		13 days (in dark)	Osaka Bay, Japan	Hattori et al. (1988)
		6 days (in sunlight)	San Diego Harbor	Seligman et al. (1988)
	estuarine sediment	3.8 years	Georges River	Kilby and Batley (1993)
	marine sediment	1.85 years	Tamaki Estuary	de Mora et al. (1989)
>8~15 years		Arcachon Bay	Astruc et al. (1990)	
DBT	fresh water	5 days(in dark)	Osaka, Japan	Hattori et al. (1988)
	seawater	8~>15 days	Osaka, Japan	Hattori et al. (1988)
		4~10 days in filtered solutions	Osaka Bay, Japan	Watanabe et al. (1992)
		1~7 days (in lab window)	New Hampshire	Francois et al. (1989)
	estuarine sediment	6 years	Georges River	Kilby and Batley (1993)
fresh water/ estuarine sediment	1.5~3 years	Southeast England	Dowson et al. (1993)	
MBT	seawater	2~14days (in lab window)	New Hampshire	Francois et al. (1989)
	fresh water/ estuarine sediment	1.8~3.7years (estuarine sediment)	southeast England	Dowson et al. (1993)

TPhT는 탈아릴화(dearylation)경로들 통해 분해되며 diphenyltin(DPhT), monophenyltin(MPhT)을 거쳐 최종적으로 무기주석으로 변한다(Soderqist 와 Crosby, 1980). TPhT는 퇴적물 등에 강하게 흡착되며, 수중에서는 암조건에는 1달 이상 안정하나(Barno 등, 1973) 광분해시 반감기는 14~21일 정도이며, DBT와 MBT의 반감기는 각각 3일이내, 수분으로 TPhT보다 매우 불안정하다고 보고되고 있다(Soderqist 와 Crosby, 1980).

2. 유기주석화합물의 독성

유기주석화합물의 독성에 대해서는 광범위하게 연구되어져 왔다(Kelly 등, 1990; Khan 등, 1993; Nudelman 등, 1998; Labare 등, 1997; Hongxia 등, 1998; Han 와 Cooney, 1995; Fent, 1992). 일반적으로 유기주석화합물의 독성은 유기그룹의 종류 및 개수와 관계가 크고, 특히 유기그룹이 세 개(triorganotin)일 때 독성이 강하며, 그 중에서도 TBT가 가장 독성이 강하다. 성계에 대한 유기주석화합물의 독성실험에서도 TBT가 가장 큰 것으로 나타난 바 있다(한국해양연구소, 1997). 일반적으로 TBT와 TPhT는 DBT, MBT, DPhT, MPhT와 같은 대사산물보다 독성이 크다(Environmental Agency of Japan, 1990, 1991; Vighi 와 Calamari, 1985).

TBT 등 유기주석화합물은 방오도료에서 해수중으로 용출되어 생물부착 억제효과 이외에도 확산 등을 통해 부착생물 이외의 다른 생물에게도 악영향을 미치게 되어 장·단기적으로 생태계에 인위적인 변화를 초래하게 된다. 여기서는 이러한 유기주석화합물의 해양생태계에 미치는 독성에 대해 기술하였다.

1) 급성독성

TBT는 수서생물에 대한 독성이 아주 강한 물질로(Stickle, 1990; Kelly, 1990; Stephenson, 1991; Horiguchi 등, 1997), 7일 지난 홍합유생을 0.1 μg TBTO/ ℓ 에 노출시켰을 때 15일후에 반정도가 치사하였으며, 10 μg TBTO/ ℓ 에서는 5일후 모두 치

사하였다(Beaumont 와 Budd, 1984). TBT acetate에 대한 굴(*C. gigas*) 유생의 급성 치사는 $1\mu\text{g}$ TBT acetate/ ℓ 에서도 일어났다(His 와 Robert, 1980; Robert 와 His, 1981). DBT의 급성독성 실험결과에 따르면 *Scenedesmus obliquus*가 가장 민감한 것으로 나타났는데 EC_{50} (96h)이 $6.5\mu\text{g}$ DBT/ ℓ 였다(Huang 등, 1993). MBT의 담수생물에서의 급성독성 실험에 따르면 EC_{50} $53\mu\text{g}$ MBT/ ℓ (4h)로 *Pseudomonas putida*가 가장 민감한 종으로 다른 박테리아 보다 200~2000배 정도 더 민감하다고 한다(Steinhauser 등, 1985).

방오도료에 TBT와 같이 보조제로 사용되는 TPhT에 대한 연구는 미흡한 상태인데 일반적으로 TBT 독성이 유사하거나 경미하며, 대사산물인 DPhT, MPhT 보다는 독성이 큰 것으로 알려져 있다(Thompson 등, 1985; Horiguchi 등, 1994). 해양종에 대한 TPhTCl의 독성에 대한 실험결과를 보면 *Crassostrea gigas*에 대한 LC_{50} 은 배, 유생, 알 각각 $0.11\mu\text{g}/\ell$ (24 h), $5.3\mu\text{g}/\ell$ (24 h), $53\mu\text{g}/\ell$ (48 h)이었고, 대수리에 대해서는 Veliger 시기에 LC_{50} 은 $9.2\mu\text{g}/\ell$ (24 h), $5.8\mu\text{g}/\ell$ (48 h)로 알려져 있다(Horiguchi 와 Shimizu, 1992).



2) 아급성 및 만성독성

TBT의 경우 갑각류에서 낮은 농도($0.5\mu\text{g}/\ell$)에서 탈피와 다리 재생의 억제와 fiddler crab의 경우 재생된 limbs의 기형이 관찰되었다(Weis 등, 1987). Grass shrimp의 경우 LC_{50} 값은 20, $30\mu\text{g}/\ell$ 로 보고되었고(Hall, 1988), 기피반응을 일으키는 TBT의 농도는 $5.6\sim 75\mu\text{g}/\ell$ 범위(Pinkney 등, 1985)로 과도하게 오염된 지역에서 생존하기는 어렵다. 동물성 플랑크톤에서 TBT의 독성영향은 기피반응, 수영장애, 생식장애, 알수의 감소 등이 있다(U'ren, 1983; Laughlin 등, 1984; Johansen 과 Mohlenberg, 1987; Hall, 1988). 이러한 영향은 $1\mu\text{g}/\ell$ 보다 더 경미한 농도에서 관찰되었고 *Acartia tonsa*에서 영향이 관찰되지 않는 농도는 $0.01\sim 0.012\mu\text{g}/\ell$ 였다.

연체동물에서는 수정과 세포분할의 억제, 배 발달의 지연, 성장률의 감소와 성숙의 억제와 같은 굴에서의 TBT독성은 많이 보고되어져 있다(Thain 와 Waldoock, 1986; Lawler 와 Aldrich, 1987; Valkirs, 1987). 그리고 패각의 성장이 둔화되어 패각이 두껍게 되는 기형현상은 Giant Pacific Oyster인 경우 $0.002\sim 0.02\mu\text{g}/\ell$ 에서 나타났다

(Alzieu 등, 1989; Thain 등, 1987). 또 다른 보고에 의하면 그 형태가 구형으로 변형되기도 한다(Chagot 등, 1990). 홍합의 성장률감소는 static exposure experiment에서는 $0.4 \mu\text{g}/\ell$ 에서, San Diego Bay에서의 field study에서는 $0.2 \mu\text{g}/\ell$ 이상에서 관찰되었고(Salazar 등, 1988), 성장에 영향을 미치지 않는 농도는 $0.08 \mu\text{g}/\ell$ 로 알려져 있다(Salazar 등, 1988). Juvenile scallops에서도 TBT의 노출에 의해 성장률이 감소하고, 치사율이 증가하였다.

극피동물인 게와 불가사리에 있어서 TBT의 영향을 살펴보면 게에 있어서 불임은 수 $\mu\text{g}/\ell$ 에서 관찰되어졌으며, $1.8 \mu\text{g}/\ell$ 에서는 배에서 유충으로의 전형적인 발달이 관찰되지 않았고, 발달의 영향을 받지 않는 농도는 $0.32 \mu\text{g}/\ell$ 로 추정되고 있다(Horiguchi 등, 1994). 불가사리에서 arm의 재생 장애는 $0.01\sim 0.1 \mu\text{g}/\ell$ 의 범위로 알려져 있다(Walsh 등, 1986).

조류와 식물성플랑크톤에서 유기주석화합물의 독성은 일반적으로 성장과 광합성 억제 등을 들 수 있다(Wong 등, 1992). TBT의 경우 몇몇 종에서는 $1 \mu\text{g}/\ell$ 보다 낮은 농도에서 성장에 있어서 영향을 나타내었으며 녹조류의 포자발달에서 $\text{EC}_{50}(72 \text{ h})$ 은 $0.027\sim 8.7 \mu\text{g}/\ell$ 범위였다(Horiguchi 등, 1994).

DBT의 만성독성실험에서 가장 민감한 담수생물종은 무지개송어로 초기 치어 단계에서의 110일간의 노출실험결과 치사영향이 없는 농도는 $19 \mu\text{g}/\ell$ 로 TBT에 비해 약 1000배 낮은 농도이다. 대합조개의 7달에 걸친 DBT 노출실험 결과($15 \mu\text{g Sn}/\ell$)에 따르면 무게가 감소하였으며 탄수화물을 축적하였는데 치사는 일어나지 않았다(Holwerda 와 Herwig, 1986). MBT에 대한 만성독성연구는 거의 없는 실정이다.

TPhT는 brittle stars의 arm 재생 억제($0.01\sim 0.1 \mu\text{g}/\ell$) 및 sea stars에서의 감수분열 방해($>10^4 \mu\text{g}/\ell$)를 일으킨다.

3) 임포섹스(Imposex)

신복족류(Phylum Mollusca, Class Gastropoda, Order Neogastropoda)에 속하는 고등류는 특징적으로 머리에 해당하는 부위에 수컷의 경우 생식기를 갖는다. 따라서 다른 고등류와 달리 성기의 유무로 이들의 성을 쉽게 구별할 수 있다. '70년 이전까지 신복족류에 있어 암수의 구별은 단지 집단 생태학적 차원의 성비 연구가

목적이었으나, '69년 Blaber(1970)에 의해 영국의 플리마우스에 서식하는 dog-whelk(*Nucella lapillus*) 암컷에서 처음 발견되면서 Smith(1971)는 Imposex란 용어를 창조해 냈다(한국해양연구소, 1997). 즉 임포섹스란 유기주석화합물에 의한 환경오염이 암컷의 내분비계통에 이상을 유발하여 신복족류의 암컷에 수컷의 생식기관인 페니스(penis)를 갖는 현상을 말한다(Gibbs 와 Bryan, 1996; Shim, 1996). 현재 세계적으로 약 16종의 신복족류에서 임포섹스 현상이 나타나고 있다(Gibbs 와 Bryan, 1996). 임포섹스 발달의 조직학적 연구에 따르면 성기의 형성과 함께 수정관(vas deferens)이 형성되고 완전히 형성된 후에도 과대 성장하여 결국 음문(vulva)을 막아 알의 방출이 억제됨으로써 암컷의 불임이 유발되어 이로써 개체군이 감소하게 된다(Gibbs 등, 1987). 유기주석화합물을 생체 내 먹이나 물을 통해 주입한 경우, TBT가 가장 임포섹스를 잘 유발함을 보였고(Bryan 등, 1986), 유기주석화합물의 부착방지제로서 사용이 규제된 후 개체군의 회복이 보고되었다(Evan 등, 1991).

임포섹스 현상이 신복족류의 번식생리에 미치는 영향은 현재 상대성기 길이지수(relative penis size index, RPSI)로 표현되며, 이는 표본시료 중 수컷의 생식기 길이 평균을 임포섹스 암컷의 생식소길이로 나눈 것을 백분율로 나타낸 지수이다. Gibbs 등(1988)은 영국에서 옆줄롬고등의 일종인 *Nucella lapillus*의 임포섹스를 연구한 결과, RPSI값이 40이 넘을 경우, 또한 해수중의 TBT농도가 10 ng/ℓ 이상일 경우 암컷에 있어 난소의 발달 대신, 정소의 발달이 시작되는 것을 보고하였으며, 해수중의 TBT농도가 100 ng/ℓ 이상일 때에는 암컷 일부 개체에서 sperm-gland가 형성되지 않은 것을 보고한 바 있다.

이러한 임포섹스 현상은 선박의 부착방지용 페인트에 의해 오염된 지역에서 많이 관찰되었고(Bailey and Davies, 1989; Gibbe, 1991; Stewart, 1992; Stroben, 1992; Wilson, 1993; Curtis, 1994; Evans, 1994), 이곳으로 부터 거리가 멀어질수록 발현율이 감소하였다(Bryan 등, 1986; Horiguchi 등, 1994). Brittany coastal water 내에서 1992~1994년에 걸쳐 임포섹스의 생물 지표로서 *Nucella lapillus*를 사용하여 유기주석화합물의 오염을 평가한 바 있다(Huet 등, 1996). 이처럼 최근 복족류에 임포섹스를 일으키는 것이 밝혀지면서 임포섹스는 TBT오염이 유용한 생물지표로서 활용되고 있다.

III. 재료 및 방법

1. 조사지역

제주항은 제주도의 북부 중앙에 위치하고 있으며, 개항장이고 무역항으로 항만의 경계는 서방파제 첨단 1 km에서 사라봉 동단과 화북포구 서단 중간을 연결한 선대로 항내 수면적은 $7.904 \times 10^6 \text{ m}^2$, 임항지구 면적은 $4,404 \text{ m}^2$, 항내수심은 1.5~14.3 m이다. 항내에는 많은 소형어선과 대형선박이 정박해 있어 선박에 칠해지는 부착방지용 방오도료내에 함유된 고농도의 TBT와 TPhT가 다량 해양으로 방출될 수 있는 환경을 가지고 있으며, 안쪽으로 갈수록 산지천으로부터 유입되는 오염물질의 유동이 느리기 때문에 저니상태의 퇴적물이 많이 쌓여 있고, 항 밖으로 갈수록 패각이나 모래상태였으며, 항외에서는 넓은 지역에 걸쳐 암반이 존재하고 있었다.

성산항은 성산반도의 지협을 사이에 두고 북측에 오조리포, 남측에 성산포가 있으며 이들 두포를 성산항이라한다. 성산항은 연안항으로 내항 수심은 3.5~4 m이고 외항 수심은 7.5 m이며, 임항지구면적은 $256,000 \text{ m}^2$ 이다. 항내에는 많은 소형어선이 정박하고 있으며, 퇴적물은 대부분이 모래와 저니가 혼합되어 있었으며, 외항은 넓은 지역에 걸쳐 암반이 존재하고 있었다.

2. 실험재료

유기주석화합물의 분포와 생물농축에 대한 영향을 조사하기 위해 항내 많은 선박이 정박해 있고 선박의 입출항이 많은 제주항과 성산항을 대상으로 해수, 퇴적물 그리고 생물체에 대해 조사하였으며 조사지점은 Fig. 1과 같다.

해수와 퇴적물시료는 제주도 항내중 많은 선박이 정박해 있고 선박의 입출항이

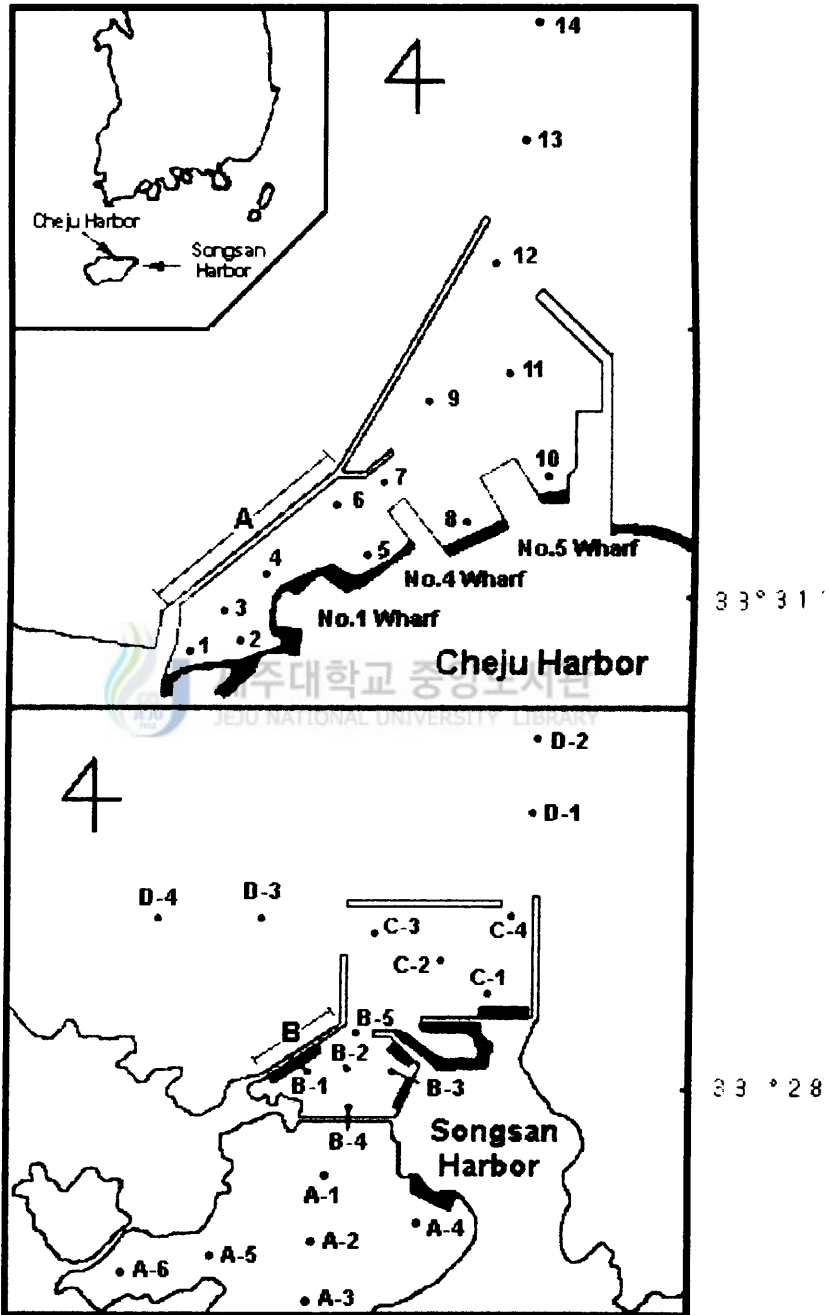


Fig. 1. Map of study area showing Cheju Harbor and Songsan Harbor (■ : Mooring Site).

잡은 제주항과 성산항을 선정하여 각 항에서 1998년 3, 6, 8월에 3회에 걸쳐 채취하였다. 제주항은 선박이 정박하고 있는 위치와 방파제를 고려하여 항내의 12개 정점에서 해수와 퇴적물을, 항외측의 2개 지점에서 해수를 채취하였으며, 항외측은 암반으로 구성되어 있어 퇴적물이 존재하지 않는 이유로 퇴적물은 채취하지 못하였다.

성산항에서 시료채취는 선박이 정박하고 있는 위치, 방파제 등의 항내의 환경등을 고려하여 크게 항내의 A, B, C지역에서 해수와 퇴적물을, 항외의 D지역에서는 제주항과 마찬가지로 암반만 존재하는 관계로 해수만 채취하였다. 그림에서 보여지는 바와 같이 A지역에서는 6개 정점에서, B지역에서는 5개 정점에서, C지역에서는 4개 정점에서, D지역에서는 4개 정점 등 총 19개 정점에서 시료를 채취하였다.

해수는 수면 하 30 cm 지점에서 5 ℓ를 미리 산으로 세척한 폴리카보네이트병에 채수하여 Ice Box에 넣어 실험실로 운반한 다음 분석전까지 -70℃의 냉동고에 보관하였다. 퇴적물은 van Veen Grab을 사용하여 폴리카보네이트병에 담아 해수와 동일하게 처리하였다.

생물체시료는 항내의 조간대 상부에 서식하는 일정한 연령의 대수리(*Thais clavigera*), 군부(*Liolophura japonica*), 큰배말(*Cellana nigrolineata*)을 채취하였다. 생물체는 항내의 일부지역에서만 서식하고 있었고, 생물체의 양이 충분하지 않아 제주항과 성산항의 A, B지역의 생물체를 모아 분석에 사용하였다.

채취시기는 제주항의 경우 대수리는 1998년 3, 4, 5, 7, 8월에 5회에 걸쳐, 군부와 큰배말은 5, 7, 8월 3회에 걸쳐 채취하였으며, 성산항에서는 모두 1998년 5, 7, 8월에 3회에 걸쳐 채취하였다. 채집한 생물체는 즉시 Dry Ice Box에 넣어 실험실로 운반한 후, 각각 패각을 제거한 후 유리병에 담아 해수와 동일하게 처리하였다.

대수리는 연체동물문 복족강에 속하는 신복족류의 고등으로 우리나라 전 연안에 서식한다. 특히 조간대에 서식하며 포식자로서 따개비나 다른 작은 연체동물을 먹이로 삼는다. 군부, 큰배말은 연체동물로 우리나라 전 연안의 조간대에 서식하며 초식동물로 작은 해조류를 먹이로 삼는다.

또한 본 실험에 사용된 시약은 표준물질인 MBT, DBT, TBT, MPhT, DPhT, TPhT와 내부표준물질인 tetrabutyltin(TeBT)은 염소화합물로 Adrich사(USA) 제품을, tropolone, Grignard 시약인 hexylmagnesium bromide(HMB)는 Aldrich사(USA)의 제품을, 추출용매인 n-hexane은 Fisher사(USA)의 HPLC급을 사용하였다. 그외 시약은 시판 특급을 사용하였다.

3. 분석방법

1) 유기주석화합물의 분석

유기주석화합물을 정성·정량분석하는 과정은 크게 시료의 산처리(acid digestion), 용매추출(solvent extraction), 유도체화(derivatization), 정제(clean-up), 분석(analysis)의 5단계로 이루어졌으며, 각 시료의 분석은 다음과 같다.

(1) 해수

1 l의 해수를 2 l 유리분액깔대기에 담은 후 염산을 사용하여 pH 2가 되도록 한다. 0.05 % tropolone-hexane 20 ml를 넣은 뒤 내부표준물질로 TeBT(0.02 μg)을 넣는다. 3분간 흔들어 준 후 5분정도 방치하고 유기용매층을 분리해 낸다. 나머지 해수시료 4 l에 대해서도 똑같은 방법으로 추출한 후 유기 용매 층을 회전증발농축기(Büchi R-124)를 이용하여 2 ml로 농축시킨 후 여기에 2 M HMB 250 μl 넣고 15초간 vortex로 섞어주고 20분간 방치한다. 0.4 N 황산을 4 ml 첨가하여 반응을 종료시키고 4000 rpm에서 원심 분리한 후 유기용매 층을 5 ml hexane 으로 미리 세척한 2 g activated florisil column을 통과시킨다. 질소가스 아래에서 완전히 날려보낸 후 200 μl 의 hexane을 가하여 GC(gas chromatograph)-FPD(flame photometric detector)로 분석하였으며, 분석조건은 Table 3rhk 같다.

Table 3. GC condition for analysis with flame photometric detector(FPD)

Gas Chromatograph : Hewlett-Packard HP 5890 Series II with flame photometric detector(FPD)	
Injection Volume	2 μl
Injection mode	splitless
Detector temp.	250 $^{\circ}\text{C}$
Injector temp.	225 $^{\circ}\text{C}$
Carrier gas	He
Detector flow rate	100 cm^3/min for air 170 cm^3/min for He
Column head pressure	25 psi
Gas Chromatograph	
TEMPERATURE PROGRAM	
Initial temp.	50 $^{\circ}\text{C}$
Initial time	3 min
Ramp Rate	30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$
Final temp.	200 $^{\circ}\text{C}$
Final time	5 min
Ramp Rate	40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$
Bake-out temp.	240 $^{\circ}\text{C}$
Bake-out time	15 min
Column	Supelco SPB ^{1M} - 1
Length	30 m
Internal diameter	0.25 mm
Stationary phase	SPB-1
Film thickness	0.25 μm

(2) 퇴적물

퇴적물은 5 ± 0.01 g을 원심분리관에 취하여 내부표준물질로서 TeBT을 넣은 후 1:1 염산을 10 ml 넣어 30분간 방치한다. 방치가 끝나면 0.05 % tropolone이 함유된 hexane을 20 ml 넣고, 진탕기(Chang Shin CS-K)로 3시간동안 진탕 후 4,000 rpm 에서 10분간 원심분리 시킨 후 2 ml의 유기 용매 층을 유리시험관에 옮겨 담는다. 여기에 2 M HMB 250 μl 넣고 15초간 vortex로 섞어주고 20분간 방치한다. 0.4 N 황산을 4 ml 첨가하여 반응을 종료시키고 4000 rpm에서 원심 분리한 후 유기용매 층을 5 ml hexane 으로 미리 세척한 2 g activated florisil column을 통과시킨다. 질소가스 아래에서 완전히 날려보낸 후 200 μl 의 hexane을 가하여 GC-FPD로 분석하였다.

(3) 생물체

생물체는 패각을 제거한 후 막자사발로 균질화 한 후 동결 건조하였고, 퇴적물은 40 °C 건조기에서 건조시킨 후 시료로 사용하였다.

생물체는 50 ml 원심분리관에 1 ± 0.01 g씩 담아 추출과정에서 0.05 % tropolone이 함유된 hexane 30 ml를 넣고 추출을 하여 4 ml를 유리시험관에 취하여 2 ml로 농축하는 것 이외에는 퇴적물의 분석과정과 동일하게 수행한다.

2) 분석법의 회수율 및 검출한계

유기주석화합물의 분석법은 표준화된 것이 없으며, 유기용매의 종류, 추출법, 유도체화, 분석기기 등 여러면에서 분석방법에 따라 큰 차이를 보인다(서울대학교, 1996).

이 연구에서는 TBT, TPhT뿐만 아니라 이들 각각의 분해산물인 DBT, MBT와 DPhT, MPhT를 해수, 퇴적물, 생물시료에서 액체-액체 추출법을 통하여 추출하여 HMB로 hexylation 시킨 후 GC-FPD를 이용하여 측정하였다. FPD의 반응은 유기주석화합물에 대해 선택적이지 않으며 각 peak의 면적은 유기주석화합물의 총 양이 아닌 주석원소의 상대적인 양을 나타낸다.

추출에 이용된 n-hexane은 해수, 퇴적물, 생물시료로부터 유기주석화합물을 추출하는데 효과적인 유기용매이다. 해수, 퇴적물 및 생물(대수리)시료에 0.5 μ g Sn에 해당되는 표준물질을 가한 후 각시료의 분석방법에 따라 회수율을 측정한 결과는 Table 4와 같다. Butyltin(BT) 화합물의 회수율을 살펴보면 TBT 및 DBT는 시료의 종류에 관계없이 97 % 이상의 높은 회수율을 보였으나 MBT에 대해서는 시료의 종류에 따라 다소 차이를 보이며 60~70 %의 낮은 회수율을 보였다. Phenyltin(PhT) 화합물은 TPhT와 DPhT에 대해서는 87~93 %의 회수율을 보이나, MPhT는 55~63 %의 낮은 회수율을 보였다.

BT화합물은 PhT화합물보다 또한 TBT, DBT와 TPhT, DPhT는 각각 MBT와 MPhT 보다 상대적으로 강한 친유성으로 n-hexane에 쉽게 추출되나 MBT와 MPhT는 상대적으로 낮은 소수성의 유기그룹과 함께 주석원소가 극성을 띠고 있어 상대적으로 낮은 회수율을 보이고 있을 뿐만 아니라 편차도 상대적으로 크다는

것을 알 수 있다. 그러나 이들 회수율에 대한 농도보정은 하지 않았다. 한편 회수율 검정 및 분석과정중의 편차를 보정하기 위한 내부표준물질인 TeBT의 회수율은 해수에서는 97 %, 생물시료에서는 93 %, 퇴적물에서는 85 %를 보였다.

분석방법의 검출한계(detection limit)는 표준물질을 첨가한 시료분석을 통해 얻었으며, 그 결과는 Table 5와 같다.

Table 4. The recoveries from seawater, sediment and biota (*T. clavigera*) samples spiked with organotin compounds corresponding to 0.5 μg Sn

Materix	Recovery* (%)					
	TBT	DBT	MBT	TPhT	DPhT	MPhT
Seawater	99 \pm 5	97 \pm 4	71 \pm 5	93 \pm 7	92 \pm 9	63 \pm 10
Sediment	98 \pm 5	97 \pm 4	60 \pm 11	87 \pm 3	87 \pm 5	55 \pm 8
<i>T. clavigera</i>	98 \pm 5	97 \pm 5	62 \pm 9	89 \pm 5	88 \pm 4	161 \pm 5

* n = 5

Table 5. Detection limits of organotin compounds for each of the seawater, sediment and biota(*T. clavigera*) samples

Materix	Detection limit					
	TBT	DBT	MBT	TPhT	DPhT	MPhT
Seawater (ng Sn/ ℓ)	0.1	0.1	0.4	1.0	0.5	2.0
Sediment (ng Sn/g dry wt.)	0.5	0.5	1.0	1.0	0.5	2.0
<i>T. clavigera</i> (ng Sn/g dry wt.)	0.5	0.5	1.0	1.0	0.5	2.0

3) 퇴적물 내 유기탄소의 측정

건조한 퇴적물을 막자사반을 이용하여 잘게 부순다. 퇴적물 시료에 탄산염을 제거하기 위하여 1N 염산을 첨가하고 dry oven(60℃)에서 완전히 말린 후, CHN 분석기(Leco Model CHN-900)를 이용하여 측정한다.

4) 지질함량의 측정

지질은 생물질 분석 시 나머지 20 ml의 유기용매 층을 미리 무게를 측정한 알루미늄 호일에 넣은 후 공기 중에서 48시간 건조시킨 후 전후 무게 차를 측정하여 지질함량을 계산한다.

5) 임포섹스(Imposex)의 측정

채집된 대수리의 각장을 버니어 캘리퍼스를 이용하여 0.1 mm 범위까지 잴 후, 패각을 분쇄하여 육질을 분리하였다. 대수리의 암, 수 구분은 이들의 조직 슬라이드를 작성하여 현미경을 이용 생식세포의 관찰을 통하여 구분하였다.

대수리 penis의 길이는 컴퓨터 이미지 분석 기법을 이용하여 측정하였는데, 우선 대수리의 penis를 포함한 유리슬라이드를 1200dpi의 해상도로 스캐닝하고, 길이 보정을 위하여 1cm의 축적을 슬라이드에 포함하여 스캐닝하였다. 스캔된 영상은 ImagePro image analyzer®를 이용하여 컴퓨터 영상화된 자료로부터 대수리 penis의 길이를 0.1mm까지 측정하였다.

임포섹스의 정도는 Relative Penis Size Index(RPSI) 와 Relative Penis Length Index(RPLI)를 이용하여 계산하는데, 5, 7, 8월에 채집된 대수리를 대상으로 이들의 penis 길이를 수컷과 imposex된 암컷을 대상으로 측정하였다. : $RPLI(\%) = \text{female length} / \text{male length} \times 100$, $RPSI(\%) = \text{female length}^3 / \text{male length}^3 \times 100$

IV. 결과 및 고찰

1. 해수에서의 유기주석화합물

수중으로 방출된 유기주석화합물은 광분해 및 생물학적 분해 등으로 10일 내의 짧은 반감기를 가지며 해수 중으로 확산되어 희석되고 또한 퇴적물 또는 생물체에 쉽게 흡착되므로 매우 낮은 농도가 분포할 것으로 예상된다. 그리고 해수중의 유기주석화합물의 농도는 조석주기와 측정시기에 따라 최고 수십배까지 달라질 수 있다고 알려져 있다(Clavell 등, 1986). 따라서 본 연구에서는 해수중의 농도분포를 자세히 검토하기 위하여 5ℓ의 해수를 3월, 6월, 8월의 3회에 걸쳐 주요염인 선박의 정박지점으로부터 여러 지점(제주항의 경우 항내 12개 지점과 항외 2개 지점, 성산항의 경우 항내 15개 지점과 항외의 4개 지점)에서 채수하여 분석하여 그 결과를 검토하였다.

1) 농도분포

(1) BT화합물

제주항에서의 해수중의 BT화합물의 조사시기에 따른 지점별 농도는 Fig. 2와 같다. 조사기간 동안 항내에서는 TBT, DBT, MBT 및 총BT의 농도범위는 각각 2.8~40.9 ng/ℓ (평균 13.4 ng/ℓ), 0.4~26.2 ng/ℓ (평균 5.5 ng/ℓ), 1.5~54.0 ng/ℓ (평균 12.6 ng/ℓ), 12.5~78.4 ng/ℓ (평균 31.4 ng/ℓ)으로 나타났으며, 항외에서는 각각 1.2~10.2 ng/ℓ (평균 3.4 ng/ℓ), N.D.~1.2 ng/ℓ (평균 0.5 ng/ℓ), 1.1~6.1 ng/ℓ (평균 3.1 ng/ℓ), 4.0~12.3 ng/ℓ (평균 6.0 ng/ℓ)였다. 항내와 항외의 각 화합물을 비교하면 전자가 후자보다 TBT는 3.9배, DBT는 11배, MBT는 4.1배, 총BT는 5.2배의 높은 농도로 분포하고 있었다. 이는 항내에서는 항시 많은 선박들이 정박해 있고 항외 보다 방파제 등의 영향으로 해수의 유동이 적기 때문인 것으로 사료된다.

제주항내 각 화합물의 조사시기에 따른 농도를 살펴보면 3, 6, 8월에 TBT는 각각 9.7~30.4 ng/l (평균 17.4 ng/l), 5.9~40.9 ng/l (평균 17.0 ng/l), 2.8~10.8 ng/l (평균 5.7 ng/l), DBT는 각각 0.4~1.2 ng/l (평균 0.8 ng/l), 5.4~26.2 ng/l (평균 12.3 ng/l), 1.5~11.4 ng/l (평균 3.3 ng/l), MBT는 각각 1.5~5.5 ng/l (평균 2.9 ng/l), 3.7~12.3 ng/l (평균 7.2 ng/l), 15.1~54.0 ng/l (평균 36.7 ng/l)의 농도로 조사시기에 따라 각 BT 화합물의 분포가 상당한 차이를 보였으며, 이를 평균농도로 비교하면 TBT는 3월에 가장 높았으며 8월에 비해 약 3배의 농도를, DBT는 6월에 가장 높았으며 3월에 비해 약 15배의 농도를, MBT는 8월에 가장 높았으며 3월에 비해 약 10배의 농도를 보임을 알 수 있었다. 또한 BT 화합물의 총농도에 대한 TBT, DBT, MBT의 농도의 비를 조사시기에 따라 비교하면(Fig. 3(a)) 3월에는 각각 77~87 % (평균 82 %), 2~7 % (평균 4 %), 10~19 % (평균 14 %)를, 6월에는 각각 39~52 % (평균 46 %), 20~46 (평균 33 %), 14~25 (평균 21 %)를, 8월에는 각각 14~22 % (평균 16 %), 6~10 % (평균 7 %), 72~79 % (평균 77 %)를 보임을 알 수 있었는데, 이 결과는 조사시기에 따라 선박의 방오도료의 주성분인 TBT가 광분해 또는 생물학적 분해 등에 의해 탈부틸화가 일어남을 알 수 있었다. 즉 3월에는 총BT 화합물 중 TBT가 거의 대부분을, 8월에는 MBT가 거의 대부분을 차지함을 알 수 있었으며, 항외에서도 항내와 비슷한 경향을 보였다. 조사시기에 따라 각 BT 화합물은 다음의 순으로 감소하였다:

TBT>MBT>DBT(3월); TBT>DBT>MBT(6월); MBT>TBT>DBT(8월)

지점별 총BT 화합물의 평균농도를 살펴보면 각 지점별로 뚜렷한 경향을 보이지 않았으며, 5지점에서 약 60 ng/l 를, 4와 10지점에서 40~50 ng/l 를, 3과 6지점에서 약 35 ng/l 를, 8과 11지점에서 약 27 ng/l 를 그 외의 지점에서는 약 20 ng/l 를 항외에서는 10 ng/l 미만을 보임을 알 수 있었다.

성산항에서의 해수중의 BT 화합물의 조사시기에 따른 지점의 농도분포는 Fig. 4와 같다. 조사기간동안 항내에서는 TBT, DBT, MBT 및 총BT의 농도범위는 각각 0.4~17.4 ng/l (평균 4.4 ng/l), N.D.~16.0 ng/l (평균 3.6 ng/l), 1.9~23.0 ng/l (평균 8.5 ng/l), 2.6~44.5 ng/l (평균 16.5 ng/l) 를 나타내었으며, 항외에서는 각각 0.7~4.4 ng/l (평균 2.1 ng/l), N.D.~2.8 ng/l (평균 1.4 ng/l), 1.3~

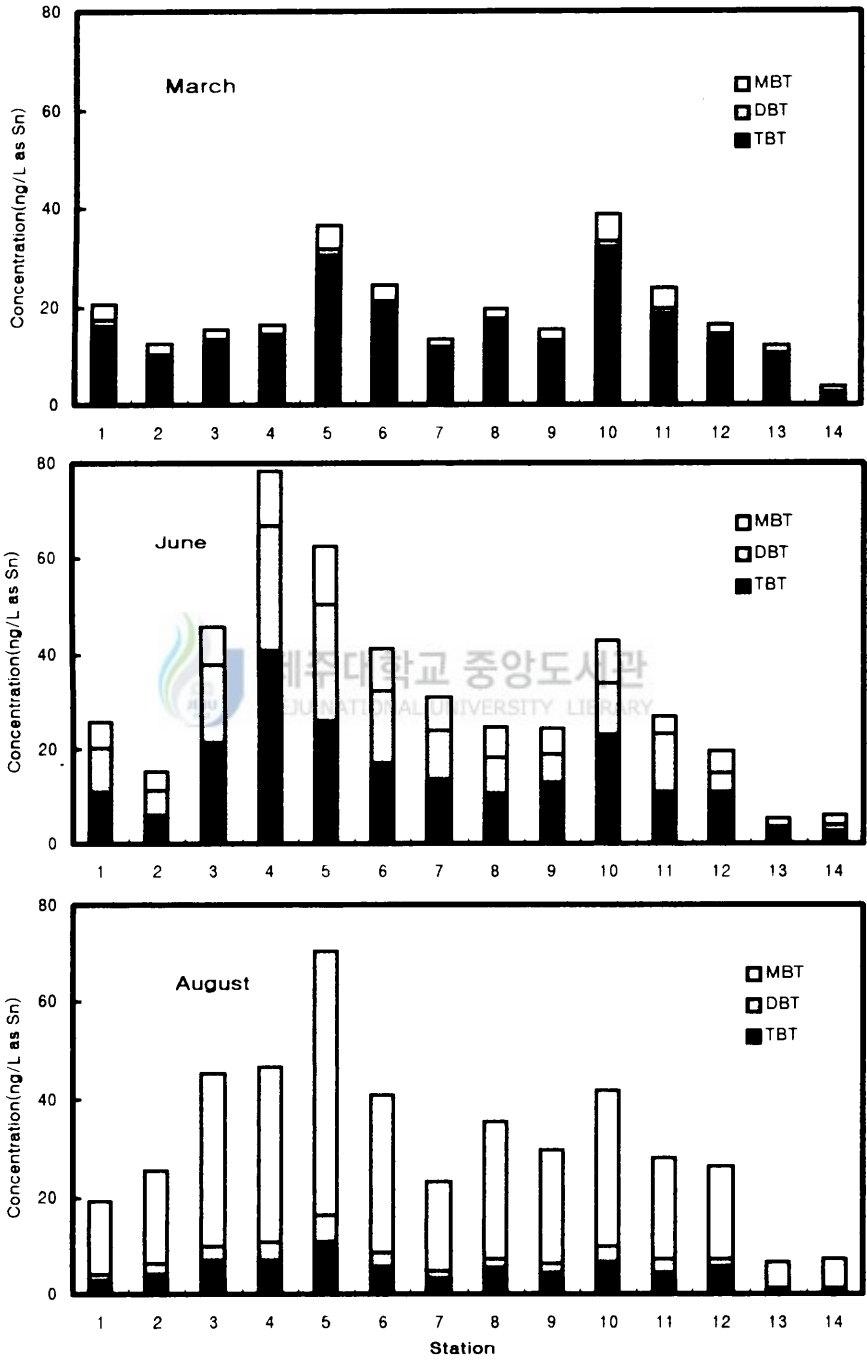


Fig. 2. Concentrations of butyltin compounds in seawaters in Cheju Harbor.

5.8 ng/l (평균 3.8 ng/l), 2.6~12.8 ng/l (평균 7.2 ng/l) 를 나타내었다. 항내와 항외의 각 화합물을 비교하면 전자가 후자보다 TBT는 2.1배, DBT는 2.6배, MBT는 2.2배, 총BT는 2.3배의 높은 농도로 분포하고 있었다.

성산항내의 각 화합물의 조사시기에 따른 농도를 살펴보면, 3, 6, 8월에 TBT는 각각 0.4~17.4 ng/l (평균 5.3 ng/l), 1.9~8.9 ng/l (평균 4.1 ng/l), 1.6~7.3 ng/l (평균 3.8 ng/l), DBT는 각각 N.D.~16.0 ng/l (평균 4.8 ng/l), 1.3~4.0 ng/l (평균 2.3 ng/l), 2.0~6.3 ng/l (평균 3.7 ng/l), MBT는 각각 1.9~23.0 ng/l (평균 10.5 ng/l), 3.7~20.6 ng/l (평균 9.2 ng/l), 3.2~8.1 ng/l (평균 5.9 ng/l)의 농도범위로 제주항과 마찬가지로 조사시기에 따라 BT 화합물의 분포가 상당한 차이를 보였으며, 이를 평균농도로 비교하면 제주항과 달리 TBT, DBT, MBT 모두 3월에 가장 높았으며, DBT는 6월에 가장 낮았고, MBT는 8월에 가장 낮게 분포하고 있었다. 또한 조사지점의 BT화합물의 총농도에 대한 TBT, DBT, MBT의 농도의 비를 조사시기에 따라 비교하면(Fig. 3(b)), 3월에는 각각 8~33 % (평균 24 %), 0~37 % (평균 19 %), 49~92 % (평균 57 %)를, 6월에는 각각 23~34 % (평균 46 %), 21~34 % (평균 27 %), 37~53 % (평균 45 %)를, 8월에는 각각 20~35 % (평균 27 %), 11~20 % (평균 16 %), 46~61 % (평균 57 %)를 보임을 알 수 있었다. 즉 조사시기에 관계없이 총BT화합물중 MBT가 약 50 %이상으로 가장 높았으며, DBT가 가장 낮게 분포하고 있었으며, 항외에서도 항내와 비슷한 경향을 보였다.

지점별 총BT화합물의 평균농도를 살펴보면 B지역과 C지역은 약 20 ng/l의 농도로 분포하고 있었으나 A지역과 외항지역인 D지역은 10 ng/l 내외의 농도분포를 보였는데 A지역에서는 정박하고 있는 선박의 수가 적고 이 지역으로 선박의 출입이 적으며 또한 B, C지역으로부터 해수의 유동이 느리게 일어나기 때문인 것으로 사료된다.

제주항과 성산항내의 각 화합물의 농도분포를 평균농도로 비교하면 전자는 후자보다 조사기간 동안 TBT, DBT, MBT 및 총 BT는 각각 3.0배, 1.5배, 1.5배, 1.9배의 높은 농도를 보였으며, 조사시기에 따라 평균농도로 비교하면 TBT는 1.5~4.1배, DBT는 0.2~5.3배, MBT는 0.3~6.2배의 범위로 3월의 DBT와 MBT를 제외

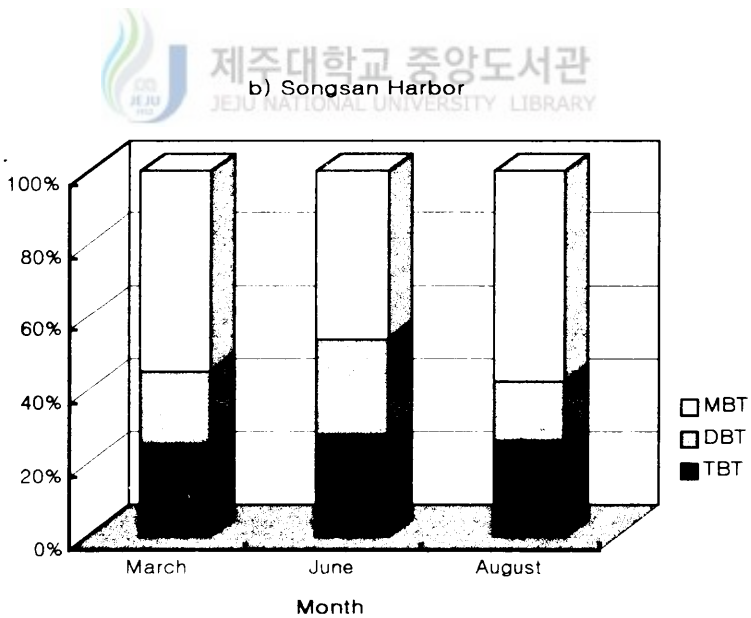
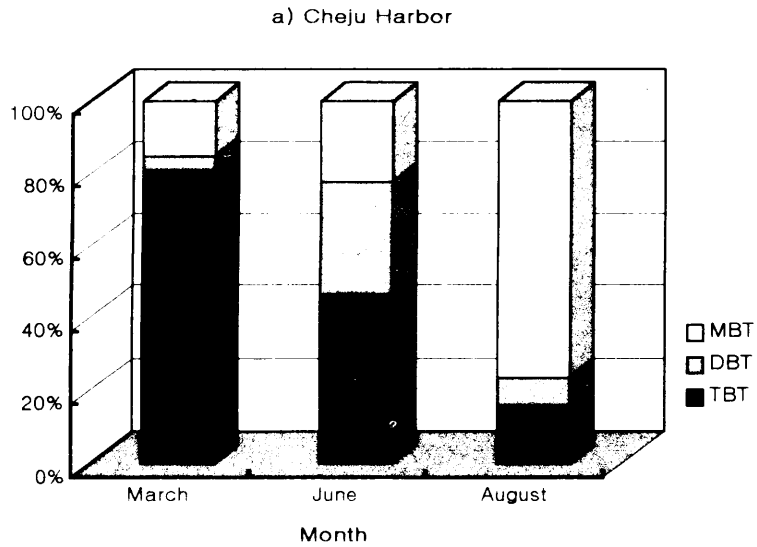


Fig. 3. Average ratios of each concentration of TBT, DBT and MBT to total concentration of butyltin compounds in seawaters inside Cheju Harbor(a) and Songsan Harbor(b).

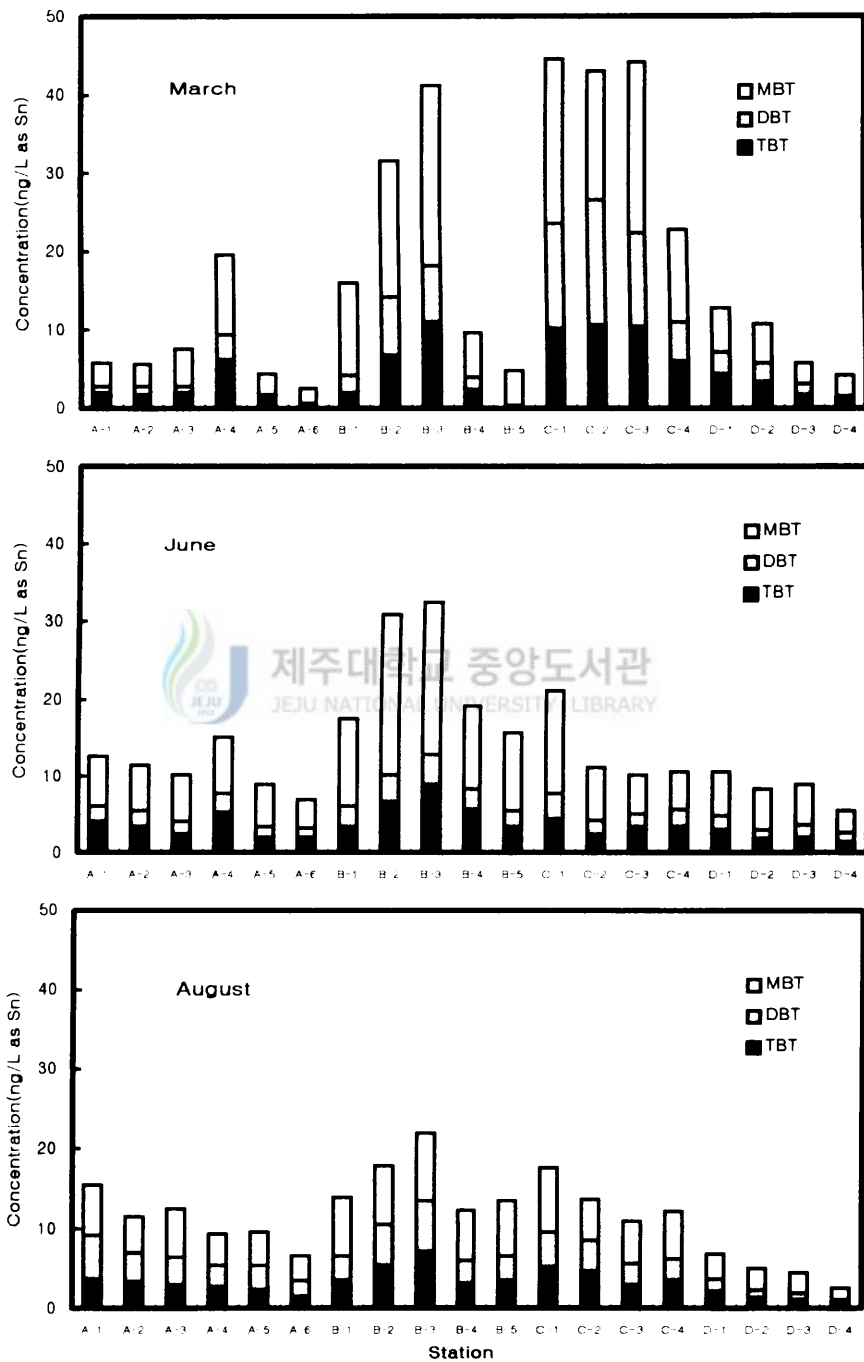


Fig. 4. Concentrations of butyltin compounds in seawaters in Songsan Harbor.

하고는 높은 농도로 분포하고 있었고 각 화합물의 분포도 각 항내에서 다른 경향을 보였다.

이 연구의 항내 해수중 BT화합물의 농도(TBT 0.4~40.9 ng/l, DBT N.D.~26.2 ng/l, MBT 1.9~54.0 ng/l)는 홍(1996)이 보고한 조선소가 위치하고 있는 옥포만에서의 TBT 19~85 ng/l, DBT N.D.~58 ng/l, MBT 12~66 ng/l의 농도분포와 Choi 등(1997)이 보고한 마산만에서의 TBT N.D.~59 ng/l, DBT N.D.~91 ng/l, MBT N.D.~720 ng/l의 농도분포보다는 낮으나 Choi 등(1993)이 보고한 국내 여러만에서 TBT N.D.~15 ng/l, DBT N.D.~16 ng/l, MBT N.D.~64 ng/l의 농도분포와 김(1997)이 보고한 광양만내에서 TBT N.D.~15.7 ng/l, DBT N.D.~11.7 ng/l, MBT N.D.~11.0 ng/l의 농도분포보다는 높았다.

외국의 경우와 비교하면 비슷한 연도에서와 비교되지 않아 정확한 평가는 어렵지만 Muller(1987)가 보고한 스위스에서의 TBT 2~6 ng/l, DBT 2~16 ng/l, MBT 5~21 ng/l의 농도분포와 Schbeck 등(1991)이 보고한 독일에서의 TBT N.D.~73 ng/l, DBT 1~16 ng/l, MBT 0.9~6.0 ng/l의 농도분포보다는 높은 농도를 보이고 있으나 Maguire와 Tracz(1985)이 보고한 캐나다 터론토항에서의 TBT N.D.~200 ng/l, DBT N.D.~100 ng/l, MBT N.D.~90 ng/l의 농도분포와 Dirhx 등(1989)이 보고한 벨기에 안트웬항에서의 TBT 36~7300 ng/l, DBT 48~15,700 ng/l, MBT 14~1,200 ng/l의 농도분포보다는 매우 낮음을 알 수 있다.

(2) PhT 화합물

제주항과 성산항의 해수중의 PhT화합물의 조사에 따른 지점의 농도분포는 Table 6, 7과 같다. 제주항의 경우 TPhT, DPhT는 각각 N.D.~9.6 ng/l, N.D.~7.1 ng/l의 농도범위로 평균값은 각각 1.6 ng/l, 0.6 ng/l였고, MPhT는 검출되지 않았다. 조사시기에 따른 평균농도는 3, 6, 8에 TPhT는 각각 0.8 ng/l, 2.9 ng/l, 1.2 ng/l였으며, DPhT는 각각 N.D., N.D., 1.3 ng/l였다. 또한 항내와 항외를 조사시기 평균농도로 비교하면 항내에서는 3, 6, 8에 TPhT는 각각 0.9 ng/l, 3.4 ng/l, 1.4 ng/l, DPhT는 각각 N.D., 0.5 ng/l, N.D.였으며, 항외에서는 검출되지 않았다.

Table 6. Concentrations of phenyltin compounds in seawaters in Cheju Harbor (ng/ℓ as Sn)

Station NO.	March			June			August		
	TPhT	DPhT	MPhT	TPhT	DPhT	MPhT	TPhT	DPhT	MPhT
1	1.5	N.D.	N.D.	1.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2	2.3	N.D.	N.D.	3.6	1.0	N.D.	1.5	5.0	N.D.
3	N.D.	N.D.	N.D.	3.2	2.2	N.D.	1.1	1.8	N.D.
4	N.D.	N.D.	N.D.	5.2	2.2	N.D.	1.6	1.5	N.D.
5	3.5	N.D.	N.D.	6.0	N.D.	N.D.	9.6	7.1	N.D.
6	N.D.	N.D.	N.D.	3.3	N.D.	N.D.	2.9	2.6	N.D.
7	N.D.	N.D.	N.D.	3.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
9	N.D.	N.D.	N.D.	2.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
10	4.0	N.D.	N.D.	3.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
11	N.D.	N.D.	N.D.	4.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
12	N.D.	N.D.	N.D.	3.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
13	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
14	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Range (Mean)	N.D.~4.0 (0.8)	N.D.	N.D.	N.D.~6.0 (2.9)	N.D.~2.2 (0.4)	N.D.	N.D.~9.6 (1.2)	N.D.~7.1 (1.3)	N.D.

N.D. : Not detected.

Table 7. Concentrations of phenyltin compounds in seawaters in Songsan Harbor (ng/ℓ as Sn)

Station NO.	March			June			August		
	TPhT	DPhT	MPhT	TPhT	DPhT	MPhT	TPhT	DPhT	MPhT
A-1	N.D.	4.6	N.D.	1.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
A-2	N.D.	4.8	N.D.	2.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
A-3	N.D.	5.0	N.D.	1.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
A-4	3.1	4.5	N.D.	2.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
A-5	N.D.	2.9	N.D.	0.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
A-6	N.D.	0.5	N.D.	1.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
B-1	N.D.	3.5	N.D.	3.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
B-2	5.8	7.3	N.D.	2.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
B-3	10.9	9.4	N.D.	2.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
B-4	1.4	5.2	N.D.	4.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
B-5	N.D.	1.9	N.D.	4.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C-1	15.4	4.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C-2	20.9	18.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C-3	5.5	14.6	N.D.	0.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C-4	16.8	14.6	N.D.	0.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
D-1	7.8	7.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
D-2	7.0	7.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
D-3	N.D.	4.6	N.D.	1.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
D-4	N.D.	4.8	N.D.	2.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Range	N.D. ~20.9	N.D. ~18.9	N.D.	N.D. ~4.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
(Mean)	(5.0)	(6.6)	N.D.	(1.6)					

N.D. : Not detected

성산항의 경우 TPhT, DPhT는 각각 N.D.~20.9 ng/l, N.D.~18.9 ng/l의 농도범위로 평균값은 각각 2.2 ng/l, 2.2 ng/l였고, MPhT는 제주항과 마찬가지로 검출되지 않았다. 조사시기에 따른 평균농도를 살펴보면, 3월, 6월, 8월에 TPhT가 각각 5.0 ng/l, 1.6 ng/l, N.D., DBT는 6.6 ng/l, N.D., N.D.였다. 또한 항내와 항외를 조사시기 평균농도로 비교하면 항내에서는 3월, 6월, 8월에 TPhT는 각각 5.3 ng/l, 1.8 ng/l, N.D., DPhT는 각각 6.8 ng/l, N.D., N.D.였으며, 항외에서는 TPhT는 각각 3.7 ng/l, 0.8 ng/l, N.D., DPhT는 각각 6.0 ng/l, N.D., N.D.였다.

C지역에서 3월에 TPhT, DPhT가 평균 14.7 ng/l, 13.2 ng/l으로 검출되었으나 6월, 8월에서는 미량이거나 검출되지 않았는데, 이는 PhT화합물이 해수중에서 거동이 매우 불안정하기 때문인 것으로 사료되며 또한 조사시기에 따라 BT화합물과 마찬가지로 PhT화합물의 농도가 크게 달라짐을 알 수 있었다.

이와 같이 PhT화합물이 BT화합물에 비해 검출되지 않거나 미량의 농도가 분포함을 알 수 있었는데, 이는 PhT화합물의 친유성 또는 해수중에서의 불안정성에 의한 분해때문인 것으로 사료된다. 실질적으로 TBT와 TPhT의 옥탄올-물 분배계수(octanol-to-water partition coefficient, log Kow)는 각각 3.3과 4.1이다(Maguire 등, 1983; Thompson 등, 1985). TPhT는 실온의 광투과 조건하에서 TBT에 비해 불안정한 것으로 보고된 바 있다(한국해양연구소, 1996). 결과적으로 유기주석화합물의 환경내 행동양상에 대한 복잡성은 이들 물질의 모니터링 연구에서 각 화합물의 정량분석이 요구된다.

2) 화합물간의 상관성

제주항과 성산항의 해수에서 검출되는 유기주석화합물이 선박의 방오도로 이외의 오염원에서 유입되는가를 알아보기 위해 각항에서 조사시기에 따른 TBT와 DBT농도, TBT와 MBT농도 및 DBT와 MBT농도의 상관관계를 검토하였고 그중 TBT와 DBT의 상관관계를 Fig. 5에 나타내었고, 각화합물사이의 상관계수를 Table 8에 정리하여 나타내었다. 제주항에서 TBT와 DBT, TBT와 MBT, DBT와 MBT의 상관관계수는 각각 0.73~0.83(평균 0.78), 0.81~0.94(평균 0.85), 0.73~0.87(평균 0.80)의 높은 상관관계를 보였으며, 성산항에서 TBT와 DBT, TBT와 MBT,

Table 8. Correlation coefficients among butyltin compounds in seawaters inside Cheju Harbor and Songsan Harbor

	Cheju harbor			Songsan harbor		
	March	June	August	March	June	August
TBT	0.73	0.81	0.78	0.83	0.84	0.84
DBT	0.73	0.83	0.78	0.81	0.84	0.84
MBT	0.81	0.80	0.94	0.88	0.73	0.77
TBT	0.81	0.81	0.94	0.88	0.73	0.77
DBT	0.83	0.81	0.87	0.81	0.86	0.69
MBT	0.73	0.80	0.87	0.81	0.73	0.69

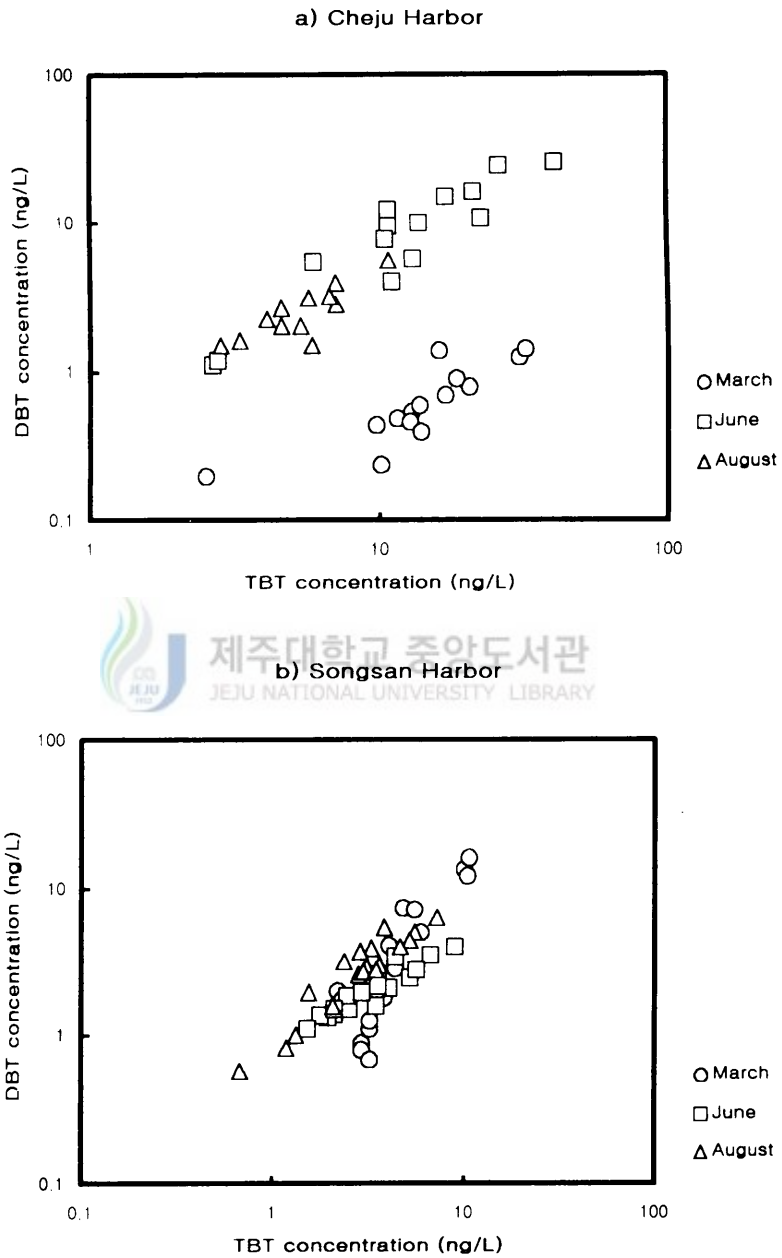


Fig. 5. Relationships between TBT and DBT concentrations in seawaters inside Cheju Harbor(a) and Songsan Harbor(b).

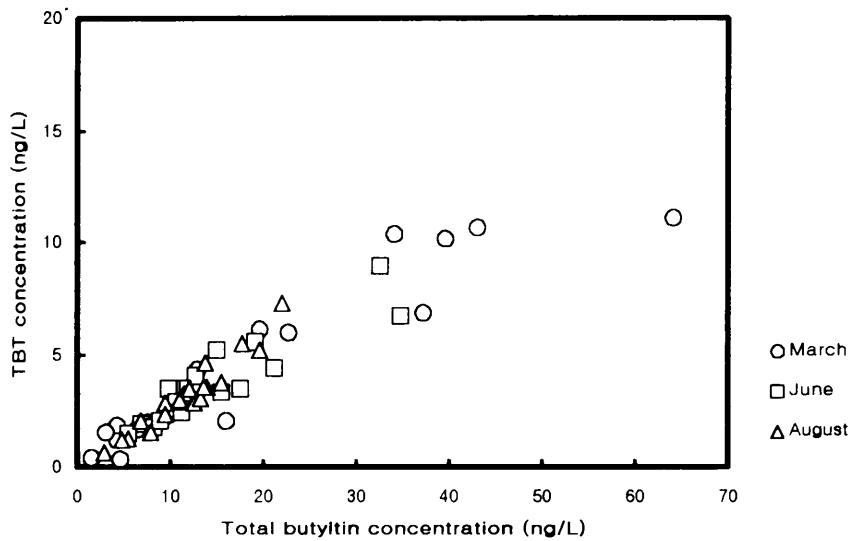
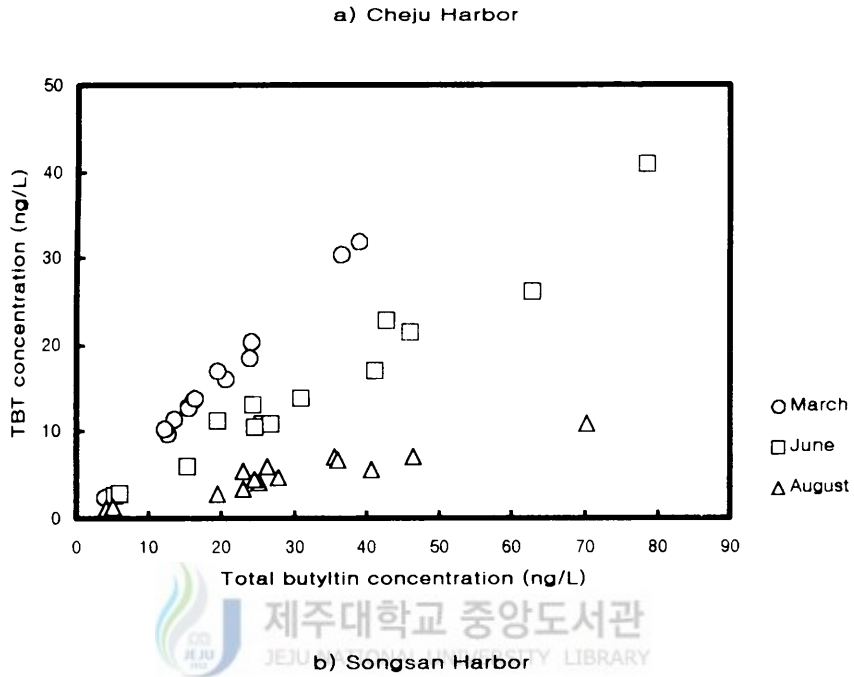


Fig. 6. Relationships between total butyltin and TBT concentrations in seawaters inside Cheju Harbor(a) and Songsan Harbor(b).

DBT와 MBT의 상관관계수는 각각 0.84~0.88(평균 0.84), 0.73~0.88(평균 0.79), 0.69~0.86(평균 0.79)으로 제주항과 마찬가지로 높은 상관관계를 보였다. 이와 같은 높은 상관관계수는 DBT와 MBT가 TBT의 분해산물임을 말해주고 있으며, TBT의 분해이외에 다른 DBT와 MBT 유입원은 무시할만한 것으로 사료된다.

또한 총BT와 TBT간의 상관관계(Fig. 6)를 구해보면 3, 6, 8월에 제주항의 경우에는 각각 상관계수가 0.99, 0.96, 0.93이고, 성산항의 경우도 3, 6, 8월 각각 0.96, 0.86, 0.94으로 역시 높은 상관관계를 나타내었다.

2. 퇴적물에서의 유기주석화합물

유기주석화합물은 퇴적물 또는 생물입자에 쉽게 흡착되어 퇴적되므로 일반적으로 해수에 비해 퇴적물에서 높은 농도를 보인다. 해수중의 유기주석화합물의 농도는 조석주기와 측정시기에 따라 최고 수십배까지 농도값이 변할 수 있으나(Clavell 등, 1986) 퇴적물중의 유기주석화합물의 농도는 조석과 측정시기에 따라 변화가 적고 퇴적물에 따라 수주에서 수년간의 정보를 제공한다. 그러므로 한 해역의 오염의 정도를 파악하기 위해서는 상대적으로 보전적이면서 일시적이 아닌 종합적인 오염의 정도를 파악하는 퇴적물중의 유기주석화합물의 농도를 조사하는 것이 바람직하다(서울대학교, 1996).

1) 농도분포

제주항내 퇴적물에서 BT화합물의 조사시기에 따른 지점의 농도분포는 Fig. 7과 같다. 그림에서 보는 바와 같이 대체적으로 조사시기에 관계없이 항안쪽에서 밖으로 나갈수록 총BT화합물의 농도가 감소함을 알 수 있었다. 전 조사기간 동안 TBT, DBT, MBT 및 총BT의 농도범위는 각각 19~152 ng/g(평균 67 ng/g), 29~251 ng/g(평균 108 ng/g), 6~57 ng/g(평균 24 ng/g), 56~448 ng/g(평균 199 ng/g)를 보였다. 조사시기에 따른 각 화합물의 농도범위를 살펴보면 3, 6, 8월에

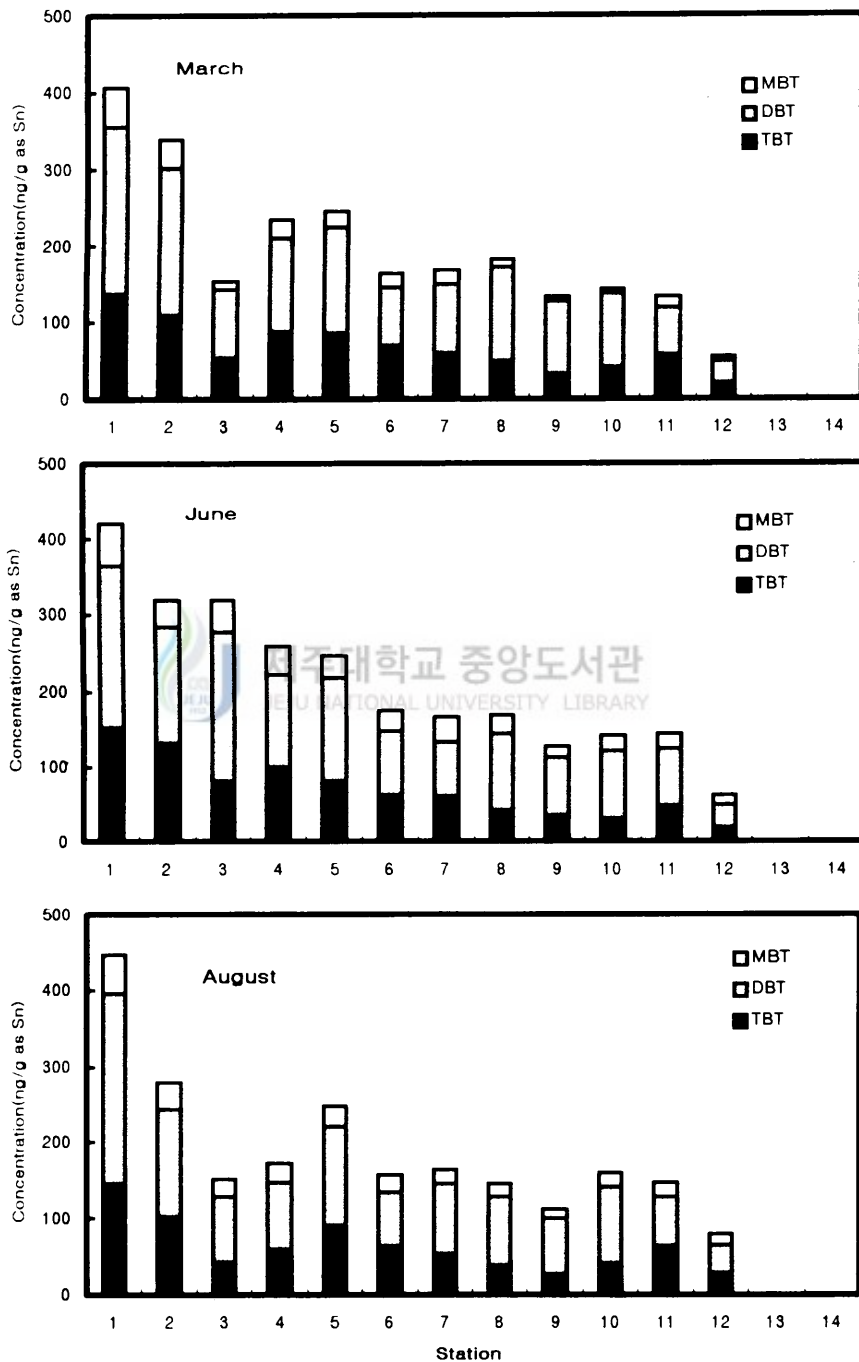


Fig. 7. Concentrations of butyltin compounds in sediments in Cheju Harbor.

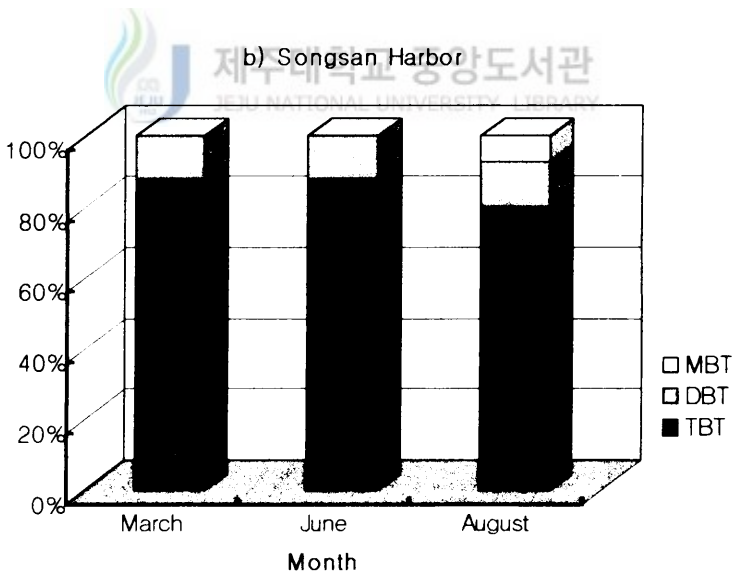
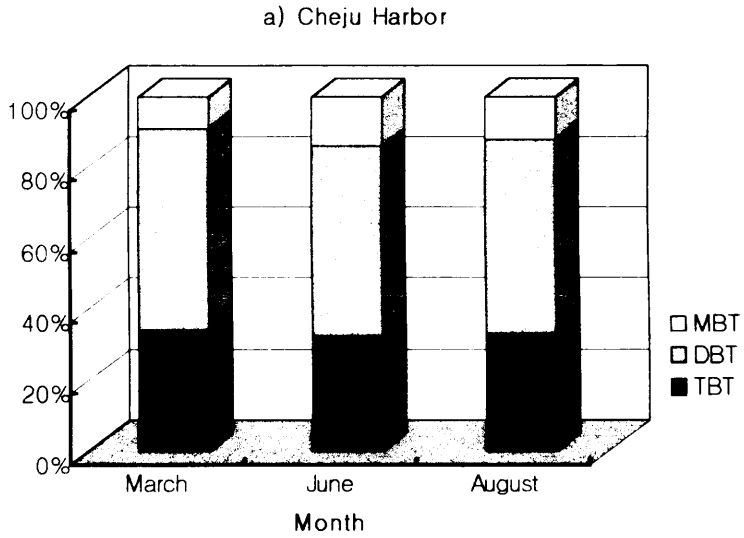


Fig. 8. Average ratios of each concentration of TBT, DBT and MBT to total concentration of butyltin compounds in sediments inside Cheju Harbor(a) and Songsan Harbor(b).

TBT는 각각 20~136 ng/g(평균 66 ng/g), 19~152 ng/g(평균 70 ng/g), 27~146 ng/g(평균 65 ng/g), DBT는 각각 29~218 ng/g(평균 111 ng/g), 31~213 ng/g(평균 111 ng/g), 38~251 ng/g(평균 103 ng/g), MBT는 각각 7~38 ng/g(평균 19 ng/g), 13~57 ng/g(평균 29 ng/g), 12~51 ng/g(평균 23 ng/g), 총BT는 각각 56~405 ng/g(평균 196 ng/g), 63~422 ng/g(평균 210 ng/g), 80~448 ng/g(평균 191 ng/g)으로 해수와는 달리 조사시기에 관계없이 각 화합물의 농도가 거의 일정한 농도로 조사시기 농도는 뚜렷한 축적경향이 있지 않음을 알 수 있었다. 각 지점의 BT화합물의 총농도에 대한 TBT, DBT, MBT의 농도의 비를 조사시기에 따라 비교하여 Fig. 8(a)에 도시하였다. 제주항은 3월에는 각각 25~43 %(평균 34 %), 47~71 %(평균 57 %), 4~13 %(평균 10 %), 6월에는 각각 23~44 %(평균 33 %), 31~63 %(평균 52 %), 13~25 %(평균 15 %), 8월에는 각각 24~47 %(평균 34 %), 41~65 %(평균 54 %), 11~18 %(평균 13 %)으로 해수와는 달리 월별에 관계없이 DBT가 가장 높게 분포하고 있었으며, TBT, MBT의 순으로 감소하였다. DBT의 농도가 TBT의 농도보다 높은 것은 오랫동안 TBT가 축적되어 분해되었거나 해수중의 TBT의 분해로 인한 DBT가 퇴적물 중에 축적되었기 때문인 것으로 사료된다.

조사지점별 특성을 살펴보면 7번 지점의 방파제를 기준으로 저니 상태의 퇴적물이 광범위하게 분포하고 있는 이 지점내(1~6 지점)에서는 총BT화합물이 200 ng/g 이상 분포하고 있었으며, 특히 1, 2 지점에서는 TBT가 100 ng/g 이상, DBT가 140 ng/g 이상 분포하고 있었다.

성산항내 퇴적물에서의 BT화합물의 조사시기에 따른 지점의 농도는 Fig. 9와 같다. 조사기간동안 MBT는 제주항과는 달리 검출한계 이하이거나 일부 지역에서 미량 검출되었고, TBT, DBT 및 총BT는 각각 7~245 ng/g(평균 61 ng/g), 2~34 ng/g(평균 8 ng/g), 19~296 ng/g(평균 72 ng/g)의 농도범위를 보였다. 조사시기에 따른 지점의 농도를 살펴보면 3, 6, 8에 TBT는 각각 10~207 ng/g(평균 48 ng/g), 21~220 ng/g(평균 57 ng/g), 7~245 ng/g(평균 59 ng/g), DBT는 각각 2~27 ng/g(평균 6 ng/g), 3~33 ng/g(평균 7 ng/g), 3~34 ng/g(평균 9 ng/g), 총BT는 각각 12~263 ng/g(평균 67 ng/g), 24~253 ng/g(평균 72 ng/g), 14~296 ng/g(평균 78 ng/g)의 농도로 제주항과 마찬가지로 조사시기 농도분포는 뚜렷한 축적경향

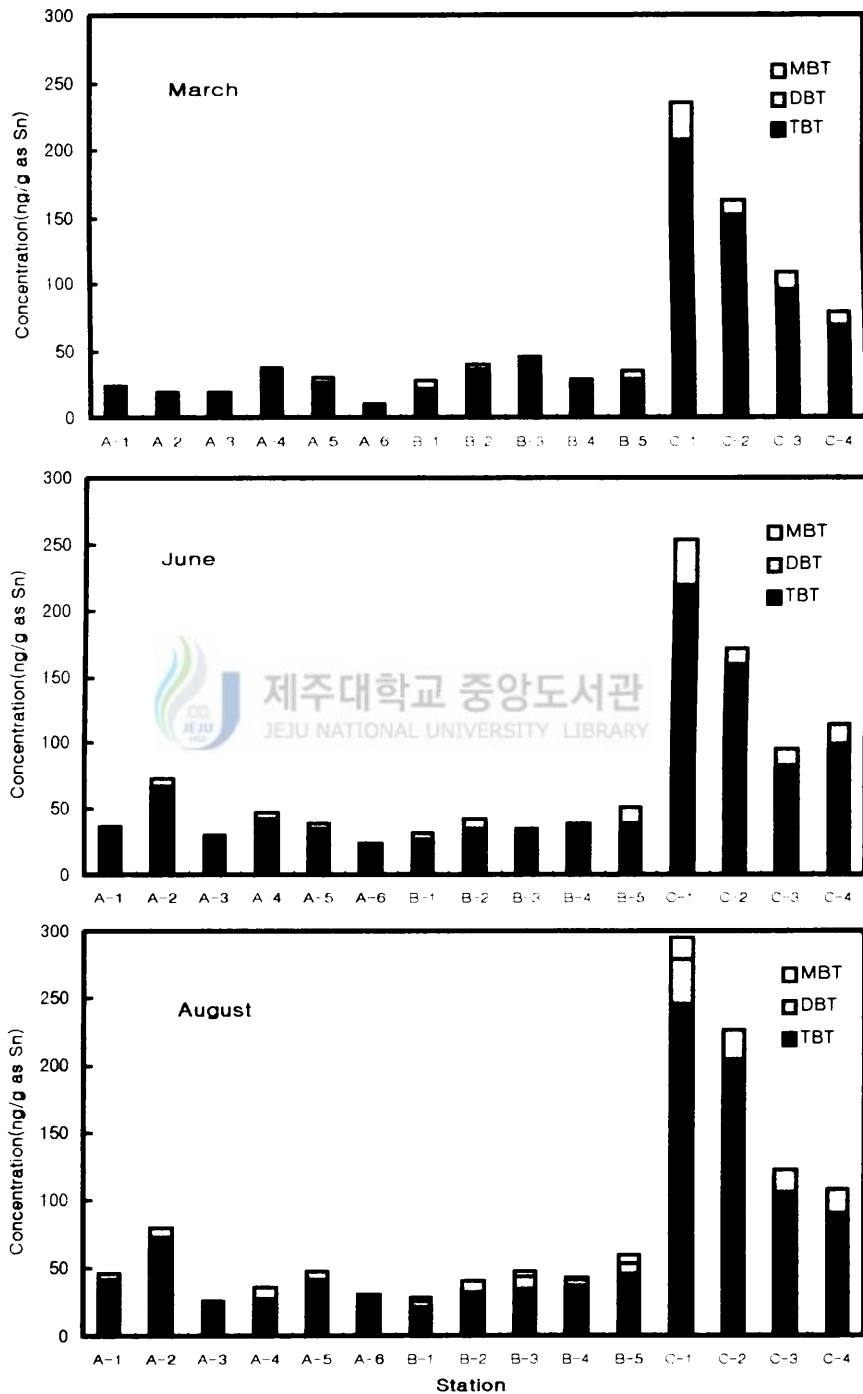


Fig. 9. Concentrations of butyltin compounds in sediments in Songsan Harbor.

을 보이지 않았다. BT화합물의 총농도에 대한 TBT와 DBT의 농도의 비를 조사시기에 따라 비교하면(Fig. 8(b)), 3월에는 각각 77~97 %(평균 88 %), 3~23 %(평균 12 %), 6월에는 각각 77~93 %(평균 88 %), 6~23 %(평균 11 %), 8월에는 각각 73~91 %(평균 84 %), 9~21 %(평균 14 %)으로 제주항과는 달리 조사시기에 관계없이 TBT가 대부분 분포하고 있음을 알 수 있었다.

지점별 특성을 살펴보면 C지역에서 해수와 마찬가지로 다른 지역에 비해 높은 농도가 분포하고 있었으며, 이 지역의 TBT의 월별 평균농도는 131~162 ng/g(평균 144 ng/g)으로 조사되었다.

이러한 결과는 퇴적물중의 유기주석화합물의 농도가 해수와 비교하여 수천배에서 수십만배의 농도를 보여주고 있는데 해수와 달리 퇴적물에서는 산소가 부족한 혐기성 상태로 존재하여 미생물의 활동이 억제되고 빛이 해수에 비해 부족하여 광분해가 느리기 때문이다(Maguire, 등, 1985; Lee, 등, 1989).

PhT화합물은 BT화합물과는 달리 대부분 지역에서 검출한계이고 일부 조사지점에서 미량 검출되었다.

제주항과 성산항내 각 화합물의 농도분포를 평균농도로 비교하면 전 조사기간 동안 TBT는 67 ng/g, 61 ng/g 으로 비슷하였으나 DBT는 전자가 후자보다 12.9배, 총BT는 2.7배였고, 월별에 따라 평균농도로 비교하면 TBT는 1.0~1.2배, DBT는 9.8~17.1배, 총BT는 2.4~2.9배의 높은 농도로 분포하고 있었다.

이 연구의 항내 퇴적물중 BT화합물의 농도분포(TBT 7~245 ng/g, DBT 2~251 ng/g, MBT N.D.~57 ng/g)는 홍(1996)이 보고한 조선소가 위치하고 있는 옥포만에서의 TBT 5~2650 ng/g, DBT N.D.~307 ng/g, MBT N.D.~309 ng/g, Shim(1997)이 보고한 진해만의 항구, 해역에서의 TBT 4~382 ng/g, DBT 10~573 ng/g, MBT 4~740 ng/g, 서울대학교(1996)에서 보고한 울산만의 항구, 조선소에서 TBT 26~13,300 ng/g, DBT N.D.~5,090 ng/g, MBT N.D.~1,390 ng/g, 부산항구에서의 TBT 16~2,360 ng/g, DBT N.D.~911 ng/g, MBT 7~232 ng/g의 농도 분포보다는 낮았으며, 마산해역에서의 TBT 4~268 ng/g, DBT 12~144 ng/g, MBT 37~205 ng/g, 목포해역에서의 TBT 3~342 ng/g, DBT N.D.~113 ng/g,

MBT 3~53 ng/g의 농도분포와 비슷한 수준이었으며, 김(1997)이 보고한 광양만내에서 TBT N.D.~8.5 ng/g, DBT N.D.~1.5 ng/g, MBT N.D.의 농도분포 보다는 매우 높았다.

외국의 경우와 비교하면 비슷한 연도에서와 비교되지 않아 정확한 평가는 어렵지만 Muller(1987)가 보고한 스위스 쥐리히호수에서의 TBT N.D.~104 ng/g, DBT N.D.~55 ng/g, MBT N.D.~23 ng/g, Schbeck 등(1991)이 보고한 독일에서의 TBT 13~182 ng/g, DBT 15~44 ng/g, MBT 27~34 ng/g의 농도분포보다는 다소 높은 농도를 보이고 있으나 Maguire와 Tkacz(1985)이 보고한 캐나다 토론토항에서의 TBT N.D.~3,520 ng/ℓ, DBT N.D.~530 ng/g, MBT N.D.~290 ng/g, Downson 등(1993)이 보고한 영국에서의 TBT N.D.~3,500 ng/g, DBT N.D.~2,000 ng/g, MBT N.D.~300 ng/g의 농도분포는 매우 낮았으며, Wong 과 Chau(1992)이 보고한 캐나다 온타리오 7개만에서의 TBT N.D.~182 ng/g, DBT N.D.~175 ng/g, MBT N.D.~96 ng/g과 비슷한 수준이었다.

2) 화합물간의 상관성



각 항에서 TBT와 DBT농도, TBT와 MBT농도 및 DBT와 MBT농도의 상관관계를 검토하였고 그중 TBT와 DBT의 상관관계를 Fig. 10에 나타내었고, 각 화합물사이의 상관계수를 Table 9에 정리하여 나타내었다. 제주항에서 TBT와 DBT, TBT와 MBT, DBT와 MBT의 상관관계수는 각각 0.70~0.81(평균 0.76), 0.77~0.93(평균 0.83), 0.75~0.83(평균 0.78)의 높은 상관관계를 보였으며, 성산항에서 TBT와 DBT의 상관관계수는 0.82~0.90(평균 0.85)으로 제주항과 마찬가지로 높은 상관관계를 보였다. 이와 같은 높은 상관계수는 DBT와 MBT가 TBT의 분해산물임을 말해주고 있으며, TBT의 분해이외에 다른 DBT와 MBT유입원은 무시할만한 것으로 사료된다. 총BT에 대한 TBT의 상관관계를 검토하였는데(Fig. 11), 제주항에서는 월별로 0.93, 0.90, 0.94이고, 성산항은 0.94, 0.99, 0.99로 높은 상관성을 나타내었다.

Table 9. Correlation coefficients among butyltin compounds in sediments inside Cheju Harbor and Songsan Harbor

	Cheju harbor				Songsan harbor							
	March		June		March		June		August			
	TBT	DBT	MBT	TBT	DBT	MBT	TBT	DBT	MBT	TBT	DBT	MBT
TBT	0.78	0.93	0.70	0.77	0.81	0.80	0.82	-	0.82	-	0.90	-
DBT	0.78	0.75	0.70	0.76	0.81	0.83	0.82	-	0.82	-	0.90	-
MBT	0.93	0.75	0.77	0.76	0.80	0.83	-	-	-	-	-	-

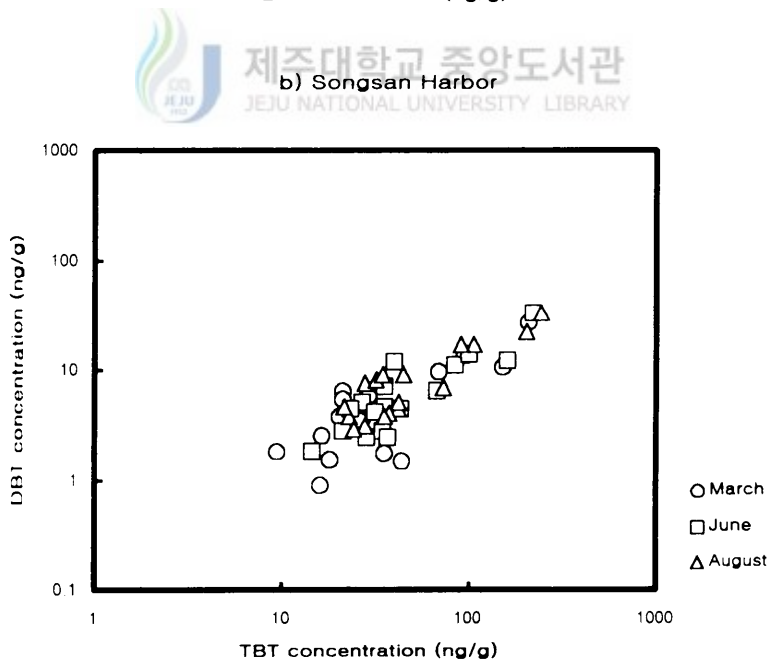
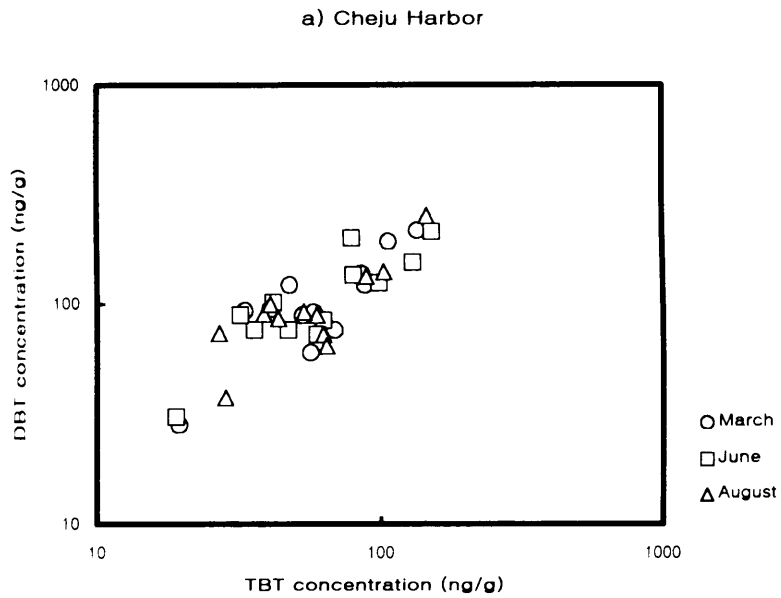
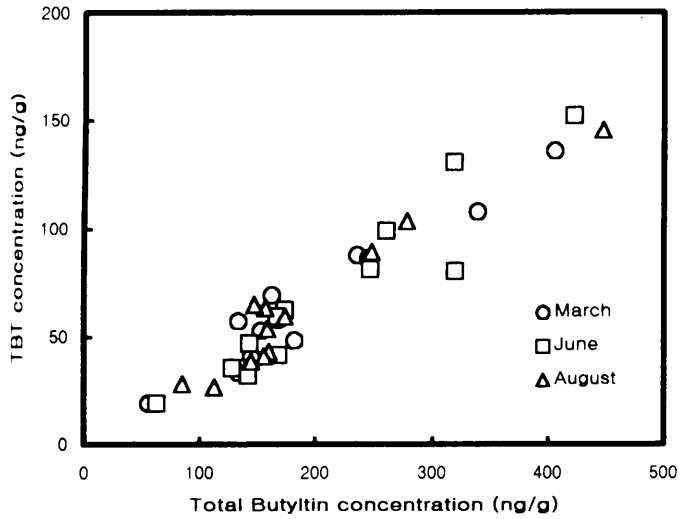


Fig. 10. Relationships between TBT and DBT concentrations with month in sediments of Cheju Harbor(a) and Songsan Harbor(b).




 제주대학교 중앙도서관
 b) Songsan Harbor
 JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

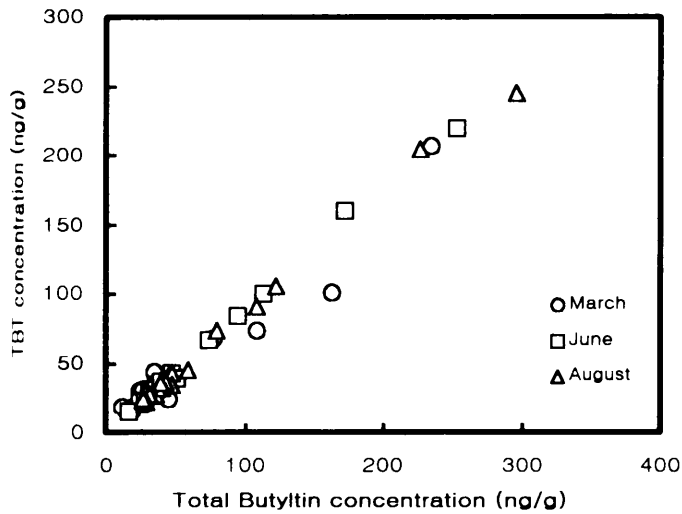


Fig. 11. Relationships between total butyltin and TBT concentrations in sediments inside Cheju Harbor(a) and Songsan Harbor(b)

3) 분배계수

물과 퇴적물사이의 오염물의 평형분배에 대해서는 일반적으로 분배계수(partition coefficient, K_d) 값으로 설명되어진다. 퇴적물내의 다양한 유기물질과 입자의 크기, 결합용량 등의 차이로 광범위한 범위를 나타낸다. 일반적으로 TBT에 대한 K_d 값의 범위는 227~55,440(Valkirs 등, 1986a, 1986b; Stang 과 Seligman, 1987)이고, DBT, MBT에 대해서는 각각 2,070~26,080, 1,760~2870의 범위로 알려져 있다(Stang 과 Seligman, 1987).

제주항과 성산항내에서 해수와 퇴적물사이의 유기주석화합물의 K_d 값을 각각 Table 10, 11에 나타내었다. 제주항에서의 3, 6, 8월에 K_d 값을 살펴보면(Table 10), TBT에 대해서는 각각 1,283~11,073(평균 4,386), 1,404~22,062(평균 5,634), 4,830~52,068(평균 13,811)의 범위를, DBT에 대해서는 각각 66,887~446,659(평균 151,436), 4,721~28,376(평균 11,190), 22,506~167,000(평균 45,663)의 범위를, MBT에 대해서는 각각 1,364~16,257(평균 7,327), 2,197~10,660(평균 4,553), 498~3,351(평균 996)의 범위를 나타내었고, 성산항에서의 3, 6, 8월에 K_d 값을 살펴보면(Table 11), TBT에 대해서는 각각 3,978~81,461(평균 16,546), 6월 3,551~64,685(평균 18,399), 8월 4,761~47,077(평균 18,711)의 범위를, DBT에 대해서는 각각 208~6,000(평균 2,268), 883~9,864(평균 3,673), 843~7,611(평균 2,963)의 범위로 조사되었다. 제주항에 있어서 대체적으로 DBT 와 MBT에 대한 K_d 값이 Stang and Seligman(1987) 등에 의한 값보다 높은데, 이는 퇴적물 조성등의 다양한 차이 때문인 것으로 사료된다.

4) 농도분포와 유기물함량과 관계

퇴적물 중의 유기주석화합물의 분포에 미치는 퇴적물내의 유기물의 영향을 평가하기 위하여 퇴적물내 유기탄소 함량과 TBT농도와의 상관관계를 검토한 결과는 Fig. 12와 같다. 그림에서 보여지는 바와 같이 유기탄소 함량과는 낮은 상관계수를 보임을 알 수 있었으며(제주항 0.0028, 성산항 0.0279), 이 결과는 타 연구(한국해양연구소, 1996)와도 일치하는데 이는 퇴적물 조성이 매우 다양하기 때문인 것으로

Table 10. Partition coefficient(K_d) values in sediments inside Cheju Harbor

Station NO.	March			June			August		
	TBT	DBT	MBT	TBT	DBT	MBT	TBT	DBT	MBT
1	8,507	159,473	16,257	14,052	22,338	10,660	52,068	167,000	3,351
2	11,073	446,659	15,471	22,062	28,376	8,799	25,277	61,898	1,807
3	4,124	166,280	5,268	3,746	12,168	5,067	6,113	30,900	583
4	6,410	203,061	13,137	2,415	4,721	3,294	8,449	22,506	693
5	2,822	112,409	4,245	3,105	5,563	2,355	8,256	23,591	498
6	3,384	98,207	5,475	3,678	5,587	2,933	11,108	23,208	676
7	5,083	189,605	11,757	4,320	7,255	4,714	16,228	57,000	1,019
8	2,840	176,218	5,547	4,000	12,949	3,903	7,313	44,281	589
9	2,622	203,024	2,560	2,766	13,185	2,763	5,915	36,644	522
10	1,283	67,616	1,364	1,404	8,115	2,197	6,141	31,505	586
11	3,070	66,887	3,536	4,352	6,254	5,032	14,034	24,153	889
12	1,410	71,788	3,312	1,710	7,769	2,921	4,830	25,267	721
Range	1,283~11,073	66,887~446,659	1,364~16,257	1,404~22,062	4,721~28,376	2,197~10,660	4,830~52,068	22,506~167,000	498~3,351
(mean)	(4,386)	(151,436)	(7,327)	(5,634)	(11,190)	(4,553)	(13,811)	(45,663)	(996)

Table 11. Partition coefficient(K_d) values in sediments inside Songsan Harbor

Station NO.	March			June			August		
	TBT	DBT	TBT	TBT	DBT	TBT	TBT	DBT	DBT
A-1	10,622	4,180	8,404	1,319	11,079	843			
A-2	9,385	2,262	19,157	3,368	22,101	1,798			
A-3	9,096	1,931	11,268	1,667	8,032	1,038			
A-4	5,711	528	8,228	1,817	9,813	2,918			
A-5	22,500	5,268	16,667	3,271	17,855	1,650			
A-6	23,750	6,000	10,964	2,121	17,780	1,578			
B-1	10,124	3,106	7,614	2,004	6,011	1,567			
B-2	5,271	578	5,234	2,037	5,838	1,646			
B-3	3,978	208	3,551	1,063	4,761	1,459			
B-4	11,091	1,967	6,520	883	12,023	1,400			
B-5	81,461	-	11,755	5,444	12,464	3,019			
C-1	20,448	2,014	49,780	9,864	47,077	7,611			
C-2	14,299	658	64,685	6,668	43,959	5,556			
C-3	9,152	1,112	23,849	7,111	35,704	6,295			
C-4	11,299	1,944	28,310	6,464	26,167	6,060			
Range	3,978~81,461	208~6,000	3,551~64,685	883~9,864	4,761~47,077	843~7,611			
(mean)	(16,546)	(2,268)	(18,399)	(3,673)	(18,711)	(2,963)			

- : not calculated because DBT in seawaters is not detected.

사료된다. 따라서 다른 소수성의 오염물질과 달리 퇴적물중의 유기주석화합물의 분포는 퇴적물내의 유기물의 함량에 의해 크게 영향을 받지 않음을 알 수 있다.

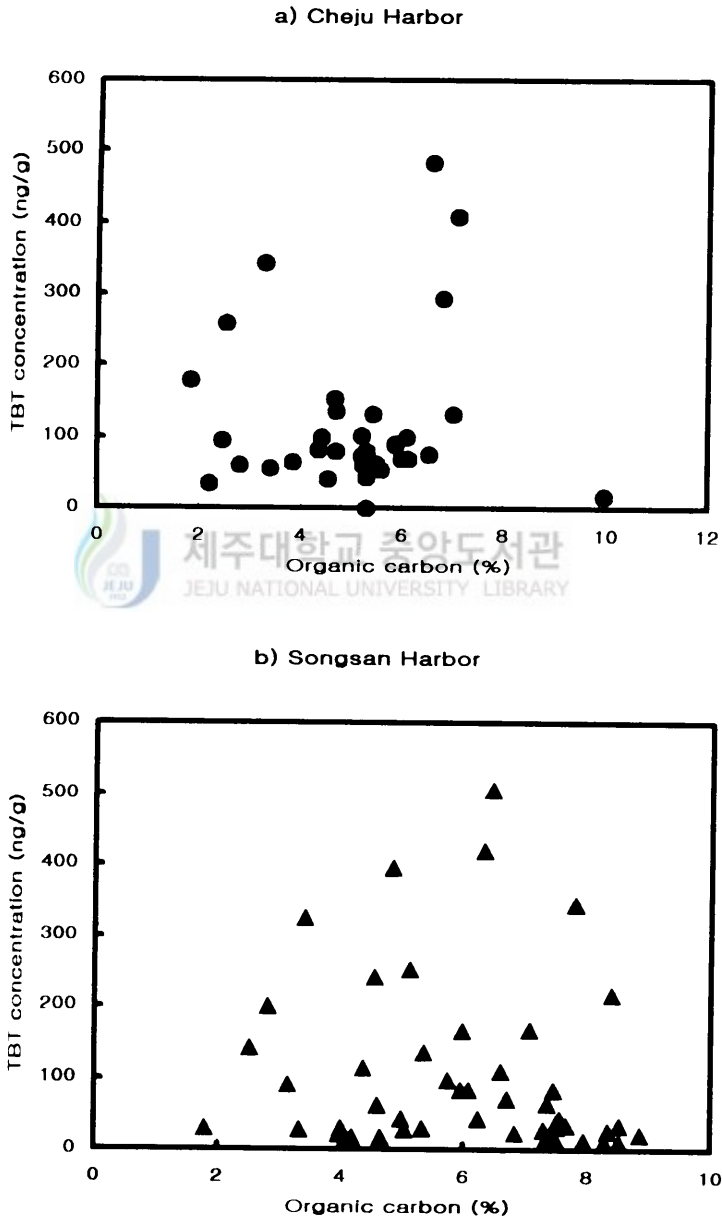


Fig. 12. Relationships between TBT concentrations and organic carbon contents in sediments inside Cheju Harbor(a) and Songsan Harbor(b).

3. 생물체에서의 유기주석화합물

1) 농도

(1) BT화합물

제주항에서의 대수리, 군부, 큰배말의 조사시기에 따른 체내중의 BT화합물의 농도는 Fig. 13과 같다. 제주항에서 TBT, DBT, MBT 및 총BT의 농도는 대수리의 경우 각각 261~389 ng/g[평균 268 ng/g(조사기간), 334 ng/g(5, 7, 8월)], 52~107 ng/g(평균 90 ng/g), ND~11 ng/g(평균 4 ng/g), 213~481 ng/g[평균 356 ng/g(조사기간), 428 ng/g(5, 7, 8월)], 군부의 경우 각각 225~302 ng/g(평균 274 ng/g), 56~60 ng/g(평균 58 ng/g), ND~13 ng/g(평균 4 ng/g), 284~362 ng/g(평균 336 ng/g), 큰배말의 경우 각각 156~210 ng/g(평균 181 ng/g), 51~88 ng/g(평균 69 ng/g), ND~16 ng/g(평균 9 ng/g), 225~312 ng/g(평균 259 ng/g)의 범위로 나타났으며, 조사시기에 따라 각 화합물을 비교하면 생물체 모두 5월에 TBT 및 총 BT의 농도가 가장 높았다.

제주항의 대수리에서 5, 7, 8월이 3, 4월에 비해 TBT의 평균농도가 2배 정도 높음을 알 수 있는데, 이는 5~9월 사이가 산란시기로 이 기간동안 체내에 유기주석화합물을 축적하기 때문인 것으로 사료된다.

성산항에서의 대수리, 군부, 큰배말의 조사시기에 따른 체내중의 BT화합물의 농도는 Fig. 14와 같다. TBT, DBT, MBT 및 총BT의 농도는 대수리에서는 각각 160~246 ng/g(평균 206 ng/g), 193~203 ng/g(평균 196 ng/g), ND~64 ng/g(평균 36 ng/g), 417~459 ng/g(평균 438 ng/g), 군부에서는 각각 49~163 ng/g(평균 110 ng/g), 49~158 ng/g(평균 108 ng/g), ND~75 ng/g(평균 25 ng/g), 98~396 ng/g(평균 243 ng/g), 큰배말에서는 각각 109~289 ng/g(평균 190 ng/g), 103~401 ng/g(평균 266 ng/g), 61~122 ng/g(평균 93 ng/g), 273~812 ng/g(평균 550 ng/g)의 범위로 나타났으며, 조사시기에 따라 비교하면 제주항과는 달리 대체적으로 8월에 TBT, DBT, MBT 및 총BT의 농도가 가장 높았다.

대체적으로 제주항, 성산항 모두 대수리에서 높은 유기주석화합물 농도를 보이고

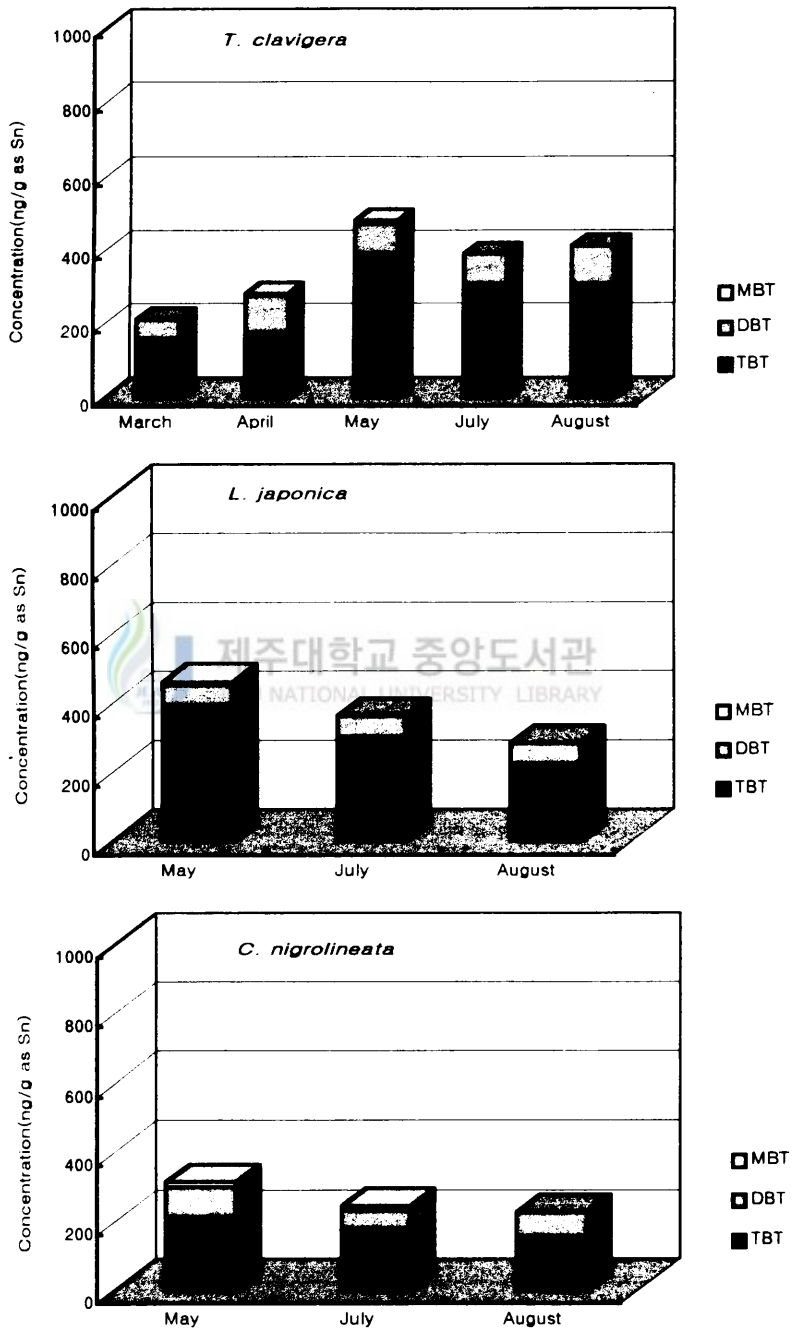


Fig. 13. Concentrations of butyltin compounds in biota inside Cheju Harbor.

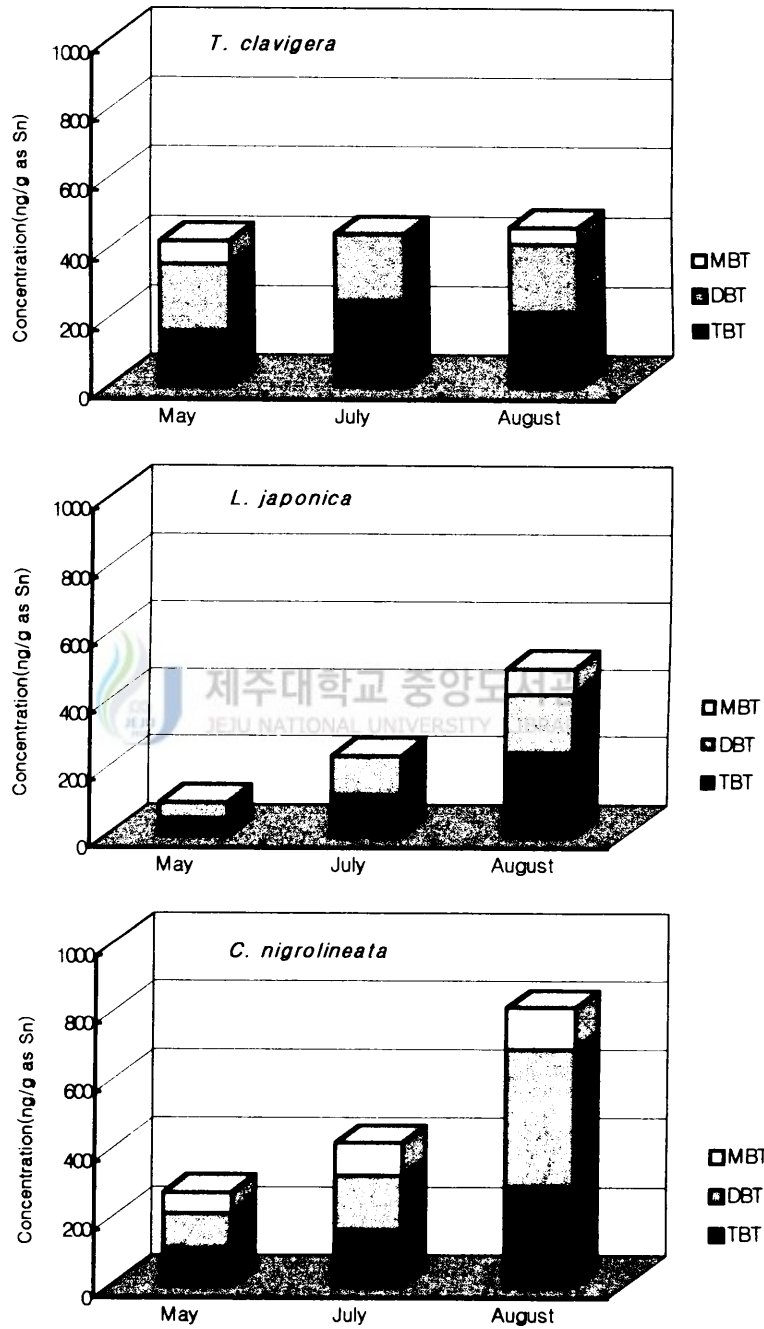


Fig. 14. Concentrations of butyltin compounds in biota inside Songsan Harbor.

있으며(Fig. 13, 14, 16, 17 참조), 5, 7, 8월 평균 TBT농도는 제주항, 성산항에서 각각 334 ng/g, 206 ng/g으로 제주항에서가 성산항에서 보다 1.6배 높은 농도로 농축되어 있음을 알 수 있다.

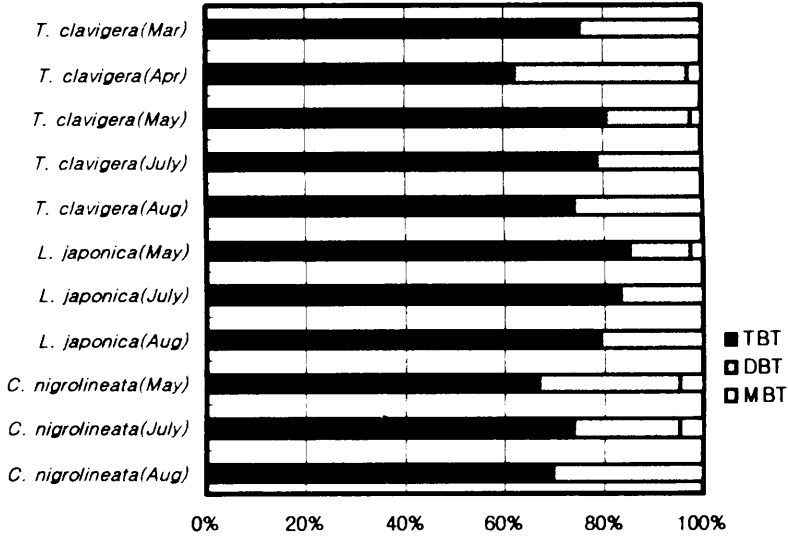
대수리중 BT화합물의 농도(TBT 160~389 ng/g, DBT 52~203 ng/g, MBT N.D.~64 ng/g)는 홍(1996)이 보고한 조선소가 위치하고 있는 옥포만에서의 TBT 81~439 ng/g, DBT N.D.~406 ng/g, MBT 38~252 ng/g, 일본 Aburatsubo 지역의 TBT 231.3~500.5 ng/g(wet wt.)의 농도 보다는 낮았다.

제주항과 성산항에서의 생물중의 총BT화합물에 대한 TBT, DBT, MBT의 비율 Fig. 15에 도시하였다. 제주항의 경우 TBT, DBT, MBT의 비가 대수리에서는 각각 72~83 %(평균 78 %), 17~26 %(평균 21 %), 0~2 %(평균 1 %), 군부에서는 각각 79~83 %(평균 81 %), 16~21 %(평균 18 %), 0~3 %(평균 1 %), 큰배말에서는 각각 67~74 %(평균 70 %), 22~30 %(평균 27 %), 0~5 %(평균 3 %)으로서 TBT가 대부분이었으며 MBT는 미량 검출되었다. 성산항의 경우 TBT, DBT, MBT의 비가 대수리에서는 각각 38~56 %(평균 47 %), 44~46 %(평균 45 %), 0~16 %(평균 9 %), 군부에서는 각각 41~50 %(평균 81 %), 40~50 %(평균 47 %), 0~19 %(평균 6 %), 큰배말에서는 각각 31~40 %(평균 36 %), 38~52 %(평균 46 %), 15~22 %(평균 18 %)으로서 대수리 및 군부에서는 TBT와 DBT가 비슷한 비율로 분포하였으나 큰배말에서는 DBT가 TBT보다 높은 비율로 검출되었다.

(2) PhT화합물

제주항, 성산항에서의 대수리, 군부, 큰배말의 조사시기에 따른 PhT화합물의 체내중의 농도는 각각 Fig. 16, 17과 같다. 제주항, 성산항에서 모두 MPhT는 검출되지 않았으며, BT화합물과는 달리 TPhT, DPhT 및 총PhT는 생물중에 관계없이 7월에 가장 높게 검출되었다. TPhT, DPhT 및 총PhT의 농도분포를 살펴보면 제주항에서는 대수리의 경우 각각 30~123 ng/g(평균 77 ng/g), ND~18 ng/g(평균 12 ng/g), 30~140 ng/g(평균 89 ng/g), 군부에서는 각각 0~63 ng/g(평균 32 ng/g), 0~10 ng/g(평균 6 ng/g), ND~72 ng/g(평균 38 ng/g), 큰배말에서는 각각 ND~26 ng/g(평균 16 ng/g), ND~8 ng/g(평균 3 ng/g), ND~34 ng/g(평균 18

a) Cheju Harbor



b) Songsan Harbor

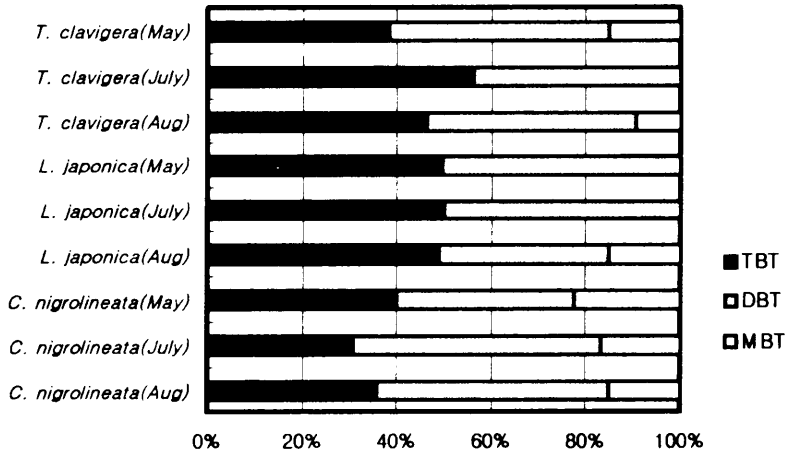


Fig. 15. Average ratios of each concentration of TBT, DBT and MBT to total concentration of butyltin compounds in biota inside Cheju Harbor(a) and Songsan Harbor(b).

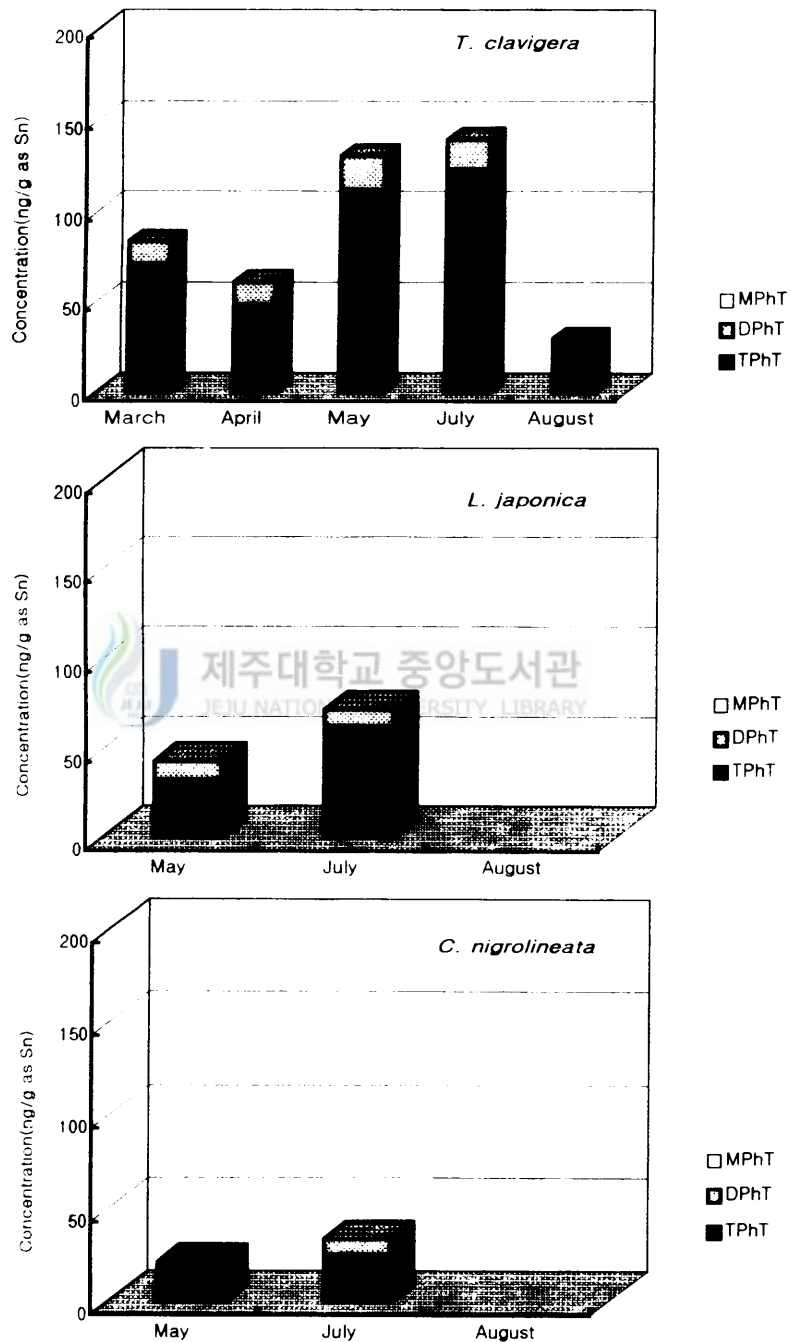


Fig. 16. Concentrations of phenyltin compounds in biota inside Cheju Harbor.

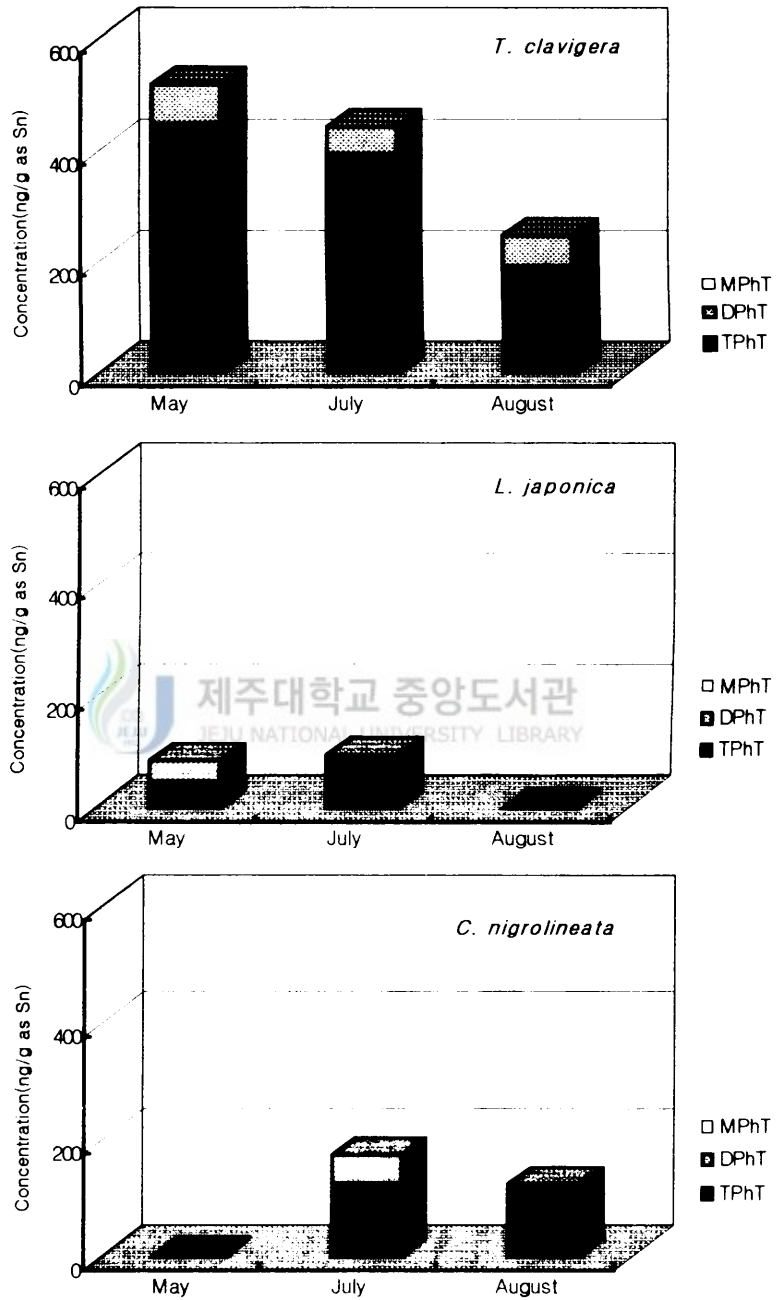


Fig. 17. Concentrations of phenyltin compounds in biota inside Songsan Harbor.

ng/g)의 농도범위를 나타내었다.

성산항에서는 대수리의 경우 각각 191~449 ng/g(평균 345 ng/g), 46~69 ng/g(평균 57 ng/g), 247~518 ng/g(평균 402 ng/g), 군부의 경우 각각 ND~94 ng/g(평균 47 ng/g), ND~68 ng/g(평균 35 ng/g), ND~118 ng/g(평균 84 ng/g), 큰배말의 경우 각각 ND~126 ng/g(평균 83 ng/g), ND~47 ng/g(평균 16 ng/g), ND~173 ng/g(평균 98 ng/g)의 범위로 조사되었다. 대수리중 PhT화합물의 농도(TPhT 30~449 ng/g, DPhT N.D.~69 ng/g)는 홍(1996)이 보고한 조선소가 위치하고 있는 옥포만에서의 TPhT 49~269 ng/g, DPhT 22~54 ng/g 과 비슷한 경향을, 일본 Aburatsubo 지역의 TBT 711.1~2714.1 ng/g(wet wt.)보다는 매우 낮았다.

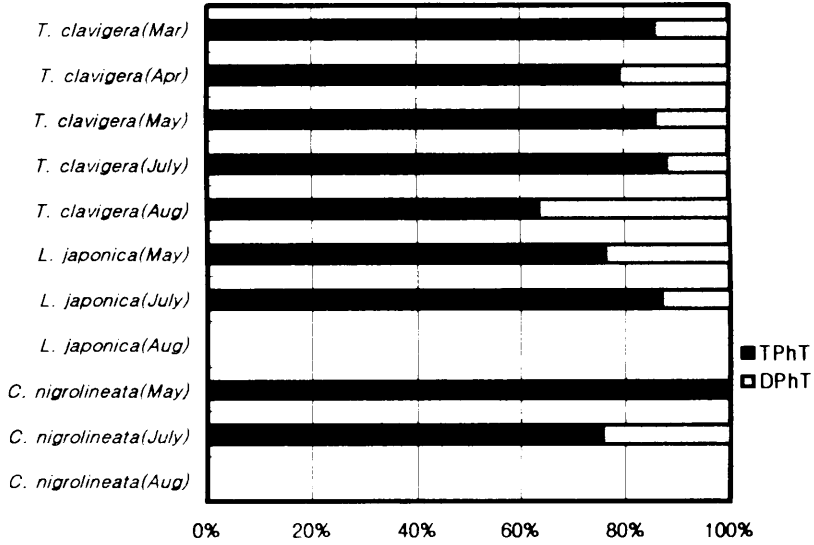
제주항과 성산항에서의 생물중 총PhT화합물에 대한 TPhT, DPhT의 비를 Fig. 18에 나타내었다. 제주항의 경우 TPhT, DPhT의 비가 대수리에서는 각각 79~100%(평균 87%), 0~21%(평균 13%), 군부에서는 각각 평균 80%, 20%, 큰배말에서는 각각 평균 88%, 12%으로 TPhT가 대부분 이었으며, 성산항의 경우 대수리에서는 각각 77~90%(평균 85%), 10~23%(평균 15%), 군부에서는 각각 평균 57%, 43%, 큰배말에서는 각각 평균 87%, 13%으로 역시 TPhT가 대부분 검출되었다.

생물 중에서는 해수와 퇴적물에서와는 다르게 TPhT 함량이 높게 나타났는데 이는 생물체 내에서의 낮은 분해능에 의한 것으로 사료된다. 이러한 TPhT는 감자나 사탕무우등의 농약으로 사용되며, TPhT acetate와 TPhT hydroxide는 도열병(rice blast)과 같은 식물에서 나타나는 병을 조절하는데 이용되는 것으로 알려져 있다(Shiraishi 등, 1992; Weiland 등 1997).

2) 생물농축계수

각 생물들의 BT화합물에 대한 생물농축계수(biological concentration factor, BCF)를 Table 12에 나타내었다. 유기주석화합물의 농도는 조사시기에 따라 다양한 차이를 보이므로 해수와 생물체의 시료채취시기가 일치하는 8월을 고려하였고, 항내의 생물은 일정한 지역에만 분포하고 있어 생물체의 채취지점과 인접한 부근의 해수중의 유기주

a) Cheju Harbor



b) Songsan Harbor

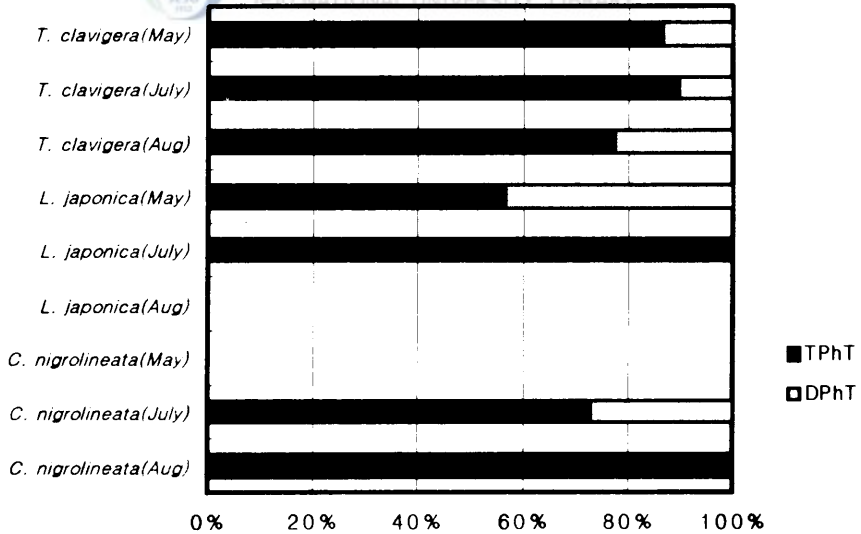


Fig. 18. Average ratios of each concentration of TPhT, DPhT and MPhT to total concentration of phenyltin compounds in biota inside Cheju Harbor(a) and Songsan Harbor(b).

석화합물의 농도를 고려하여 계산하였다. 즉 제주항내에서는 생물체의 채집지점인 A부근의 해수 1~7지점, 성산항내에서는 생물체의 채집지점인 B부근의 해수 B1~B5의 평균농도로 계산하였다.

PhT화합물은 8월중 해수 또는 생물체에서 대부분 검출되지 않아 계산하지 않았다.

표에서 알 수 있는 바와 같이 지역, 생물종에 따라 각 화합물의 BCF는 커다란 차이를 보임을 알 수 있다.

제주항내에서 TBT, DBT에 대한 BCF는 각각 20,070~52,590, 14,750~26,100으로 나타났으며, MBT는 생물종에서 검출되지 않아 계산하지 못하였다. 생물종간의 BCF에서 TBT는 대수리 > 군부 > 큰배말의 순이었고, DBT는 대수리 > 큰배말 > 군부의 순으로 대수리에서 TBT, DBT의 BCF가 가장 높았다.

성산항내에서 TBT, DBT, MBT에 대한 BCF는 각각 35,430~62,830, 38,540~97,800, 6,030~16,710의 범위를 보였으며, 생물종간에는 TBT, DBT는 큰배말 > 대수리 > 군부의 순으로, MBT는 큰배말 > 군부 > 대수리의 순으로 제주항과는 달리 큰배말에서 TBT, DBT, MBT의 BCF가 가장 높았다. 제주항내와 성산항내를 비교하면 대체적으로 성산항내에서 BCF가 높음을 알 수 있다.

이 결과를 홍(1996)이 보고한 옥포만내 대수리에서의 BCF(TBT: 4,830, DBT: 14,200, MBT: 4,020), 군부에서의 BCF(TBT: 5,510, DBT: 11,000, MBT: 1,690)보다 높음을 알 수 있다. 이것은 본 연구의 해수에서의 농도가 옥포만에서 보다 10배이상 낮기 때문에 유기주석화합물의 복잡한 거동과 해류 등의 물리적 요인등에 기인되는 것으로 사료된다.

Table 12. Biological concentration factor(BCF) of butyltin compounds in biota inside Cheju Harbor and Songsan Harbor

	Cheju Harbor			Songsan Harbor		
	<i>T. clavigera</i>	<i>L. japonica</i>	<i>C. nigrolineata</i>	<i>T. clavigera</i>	<i>L. japonica</i>	<i>C. nigrolineata</i>
TBT	52,590	38,790	27,070	46,090	35,430	62,830
DBT	26,100	14,750	17,000	49,510	38,540	97,800
MBT	-	-	-	6,030	10,270	16,710

BCF = butyltin concentration in biota/ butyltin concentration in seawater

3) 생물농축과 지질함량과의 관계

대부분의 독성오염물질들은 지방성분에 잘 녹는 성질 때문에 생물농축(bioaccumulation)이 일어나므로 생물종별 농축경향과 관련이 있을 것으로 사료되는 지질함량(lipid)을 측정하여 이것과 생물체내중의 TBT농도와의 상관성을 검토하였다(Fig. 19). 성산항에서는 상관성을 보이지 않는 반면(상관계수 0.065), 제주항에서는 뚜렷한 상관성을 나타내었고(상관계수 0.733), 조사시기별 분포관계에서도 비슷한 경향을 보이고 있다. 한국해양연구소(1996)의 보고에 의하면 진해만에서의 생물종의 지질함량과 TBT, TPHT 농도와의 관계는 상관성이 없다고 보고하고 있으며, 일본의 Suruga Bay에 대한조사(Takahashi, 등 1997)에서도 역시 유사한 결과가 얻어졌다. 그러나 홍(1996)에 의하면 옥포만에서 생물종의 지질함량과 TBT농도와의 관계는 높은 상관성(상관계수 0.78)을 갖는다고 보고하였다.

유기독성물질이 얼마나 지질에 축적될 수 있는가를 옥탄올-물 분배계수(log K_{ow})로 나타내는데 TBT의 경우 3.3으로써(Thompson 등, 1985) 물에 비해 친유성을 띠는 지질층에 약 천배이상 농축될 수 있음을 나타내고 있다. 그러나 실제 현장에서 관측되는 TBT의 생물농축계수(bioconcentration factor)는 생물에 따라 다소 차이는 있지만 약 수천에서 수백만의 값을 갖는다고 알려져 있다(Thompson 등, 1985). 즉 TBT의 생물농축이 단순한 옥탄올-물 분배계수에 의해서만 설명될 수 없음을 나타내며, 생물체내의 다른 물질과의 결합, 신진대사 및 기타 생물과의 정화작용의 효율성에 의한 차이로 사료된다.

4) 임포섹스

유기주석화합물에 의하여 유도되는 임포섹스에 대해서는 심각한 수준의 임포섹스현상이 제주항과 성산항 모두에서 관찰되었다(Table 13). 신복죽강의 고동류에서 나타나는 임포섹스는 방오도로로부터 방출되는 유기주석화합물의 오염정도를 반영한다고 제안되어져 왔는데(Gibbe, 1991; Stewart, 1992; Stroben, 1992; Wilson, 1993; Curtis, 1994; Evans, 1994; Horiguchi, 등 1994), 실험실 실험을 통한 결과도 이를 뒷받침해주고 있다(Smith, 1981; Horiguchi 등, 1997). Horiguchi 등(1997)의

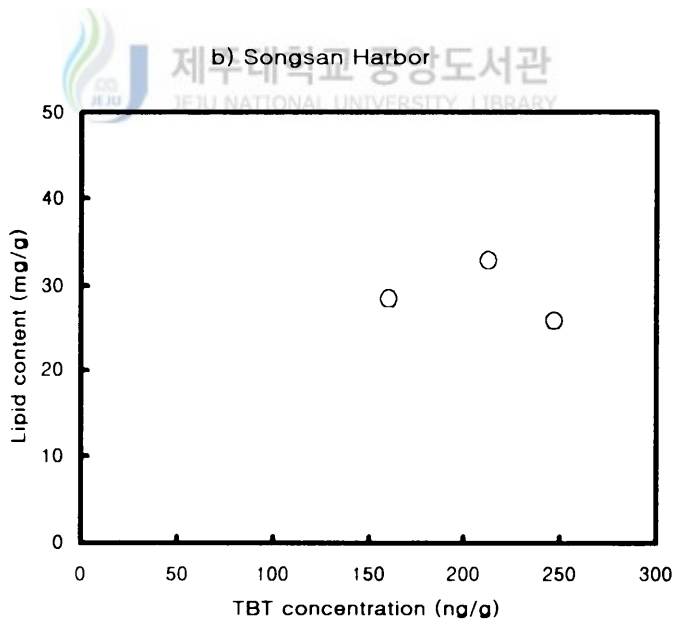
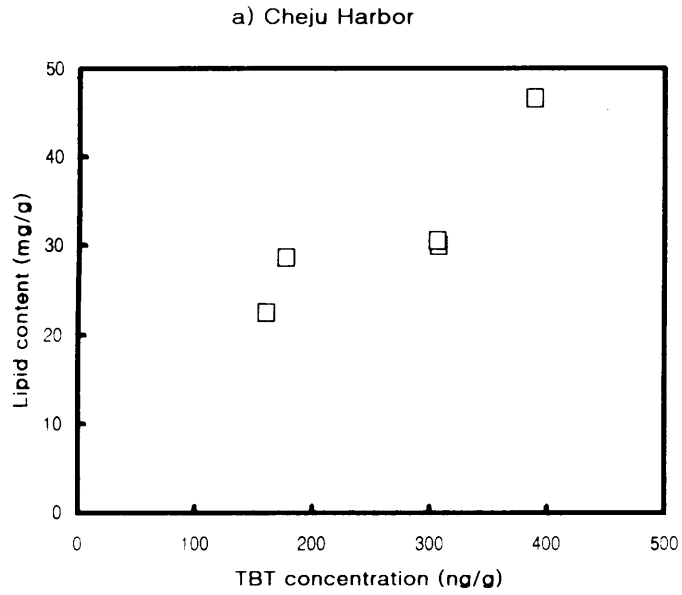


Fig. 19. Relationships between TBT concentrations and lipid contents in *T. clavigera* inside Cheju Harbor(a) and Songsan Harbor(b).

대수리에 대한 3개월 간의 연속 노출실험에 의하면 약 1 ng TBT/l 의 농도에서 암컷에 임포섹스를 유발시켰으며, 임포섹스를 유발시킨 최소 생체농도는 20 ng/g(wet wt.)으로 추정되었다. 임포섹스의 발현율은 제주항 성산항 모두 100 %였으며, 임포섹스정도를 나타내는 RPLI와 RPSI는 제주항인 경우 83.5~99.6 %, 58.1~98.8 %, 성산항인 경우

각각 79.7 %, 58.1 %로 높게 나타났다. Gibbs 등(1987)의 실험에 의하면 RPSI가 30 %일 때 수정관이 과대성장하여 음문(vulva)를 막아 버리며, 50 %이상일 때는 수란관(oviduct)내에 검은물질이 형성된다고 보고하고 있다. 임포섹스의 마지막 단계에는 수정관(vas deferance)이 생성되어 난관을 막으면 불임의 암컷을 만들게 된다(Gibbs and Bryan, 1986). 그러나 대수리는 부화 이후에 2달간의 벨리저(veliger) 유생시기가 있어, 심각한 개체군 감소는 나타나지 않는 것으로 알려져 있다(Horiguchi 등, 1994).



Table 13. Occurrence and degree of imposex in *T. clavigera*

Site	Sex ratio (m:f)	Mean shell length (mm)	Mean penis length(mm)		Imposex Occurrence (%)	RPLI(%)	RPSI(%)
			male	female			
Cheju Harbor	May	26.1	9.74	9.70	100	99.6	98.8
	July	28.6	10.86	10.56	100	97.2	91.9
	August	15.3	13.35	11.14	100	83.5	58.1
Songsan Harbor	May	21.9	9.84	7.84	100	79.7	50.6

RPLI(%) : female penis length/male penis length × 100

RPSI(%) : female penis length³/male penis length³ × 100

IV. 결 론

선박의 출입이 빈번한 제주항, 성산항내에서 유기주석화합물의 분포, 거동 및 생물에 미치는 영향을 검토하기 위하여 선박의 정박위치로부터 여러 지점의 해수 및 퇴적물을 1998년 3, 6, 8월의 3회에 걸쳐 채취하여 선박 등의 방오도료제인 TBT와 함께 함유되어 있는 TPhT 및 이들 각각의 분해산물인 DBT, MBT와 DPhT, MPhT의 농도분포, BT화합물간의 상관관계, 퇴적물중의 유기물과 농도분포와의 관계, 각 화합물의 해수와 퇴적물사이의 분배계수(Kd)를 살펴보고, 또한 항내의 조간대에 서식하는 대수리, 군부 및 큰배말 등 생물을 제주항의 경우 대수리는 3, 4, 5, 7, 8월의 5회, 군부와 큰배말은 모두 5, 7, 8월의 3회에 걸쳐 채취하여 체내 각 화합물의 농도, 생물농축계수, 유기주석화합물의 생물농축과 지질함량과의 관계 및 대수리에 대해 임포섹스의 발현여부 및 임포섹스정도를 검토하였다.

해수중의 유기주석화합물은 광분해 또는 생물분해 등으로 탈부틸화가 쉽게 일어나 조사시기에 따라 BT화합물의 분포농도가 달랐다. 즉 제주항에서는 3월에 TBT가 대부분이었으나 8월에는 MBT가 50 %이상의 높은 농도로 분포하였고, 성산항에서는 조사시기에 관계없이 MBT가 대부분 검출되었다. 그러나 PhT화합물은 BT화합물에 비해 검출되지 않거나 미량의 농도가 검출되었다.

해수중 항내의 평균농도는 항외보다 TBT, DBT, MBT 및 총BT는 제주항의 경우 각각 3.9배, 11배, 4.1배, 5.2배, 성산항의 경우 각각 2.1배, 2.6배, 2.2배, 2.3배 높은 농도로 분포하였는데, 이는 선박의 활동과 해류 등과 같은 물리적 요인 때문인 것으로 사료되며, 각 항내를 비교하면 조사기간 동안 제주항은 성산항 보다 대체적으로 높은 농도를 나타내었다.

퇴적물에서의 BT화합물의 농도는 해수와는 달리 조사시기에 관계없이 비슷하였고, 각 화합물의 농도는 제주항의 경우 DBT가 가장 높았으며 성산항에서는 TBT가 대부분 이었고, PhT화합물은 해수와 마찬가지로 대부분 지점에서 검출한계 이하이고 일부지점에서 미량 검출되었다.

해수 및 퇴적물에서 TBT와 DBT, TBT와 MBT, DBT와 MBT 및 총BT와 TBT와의 상관관계는 모두 0.7 이상으로 선박의 방오도료 성분인 TBT이외의 다른

DBT와 MBT의 유입원은 무시할만한 것으로 사료되었다.

제주항의 DBT, MBT의 분배계수 Kd값은 Stang과 Seligman(1987)에 의한 Kd값보다 높는데, 이는 퇴적물 조성 등의 다양한 차이에 기인되는 것으로 사료된다. 생물농축계수(BCF)는 제주항의 경우 TBT, DBT에 대해 각각 20,070~52,090, 14,750~26,100의 범위였고, 생물종간에는 대수리에서 TBT, DBT가 가장 높았다. 성산항에서는 TBT, DBT, MBT에 대해 각각 35,430~62,830, 38,540~97,800, 6,030~16,710의 범위를 보였고 제주항과는 달리 큰배말에서 TBT, DBT, MBT가 가장 높았다.

유기탄소함량과 TBT농도분포와의 관계에서 매우 낮은 상관성(제주항 0.0028, 성산항 0.0279)은 퇴적물중의 유기주석화합물의 농도분포는 유기물함량에 영향을 받지 않음을 알 수 있었다.

생물체에서 BT화합물은 제주항내에서는 5월에 가장 높게 검출되었고, 성산항에서는 8월에 가장 높게 검출되었다. 그 구성비를 살펴보면 제주항의 경우 생물종에 관계없이 TBT가 대부분 이었으며, 성산항의 경우 대수리와 군부에서는 TBT와 DBT가 비슷한 비율로 검출되었으나, 큰배말에서는 DBT가 TBT보다 높게 검출되었다. 대수리의 경우 5, 7, 8월이 3, 4월에 비해 TBT의 평균농도가 2배 정도 높았는데, 이는 5~9월 사이가 산란시기로 이 기간 동안 체내에 유기주석화합물을 축적하기 때문인 것으로 사료된다. PhT화합물은 해수와 퇴적물에서와는 달리 생물중에 높은 농도로 검출되었고, 이는 제주항, 성산항 모두 7월에 가장 높게 검출되었으며, 그중 TPhT가 대부분 이었다.

8월중 생물농축계수(BCF)는 제주항의 경우 TBT, DBT에 대해 각각 20,070~52,090, 14,750~26,100의 범위였고, 생물종간에는 대수리에서 TBT, DBT가 가장 높았다. 성산항에서는 TBT, DBT, MBT에 대해 각각 35,430~62,830, 38,540~97,800, 6,030~16,710의 범위를 보였고 제주항과는 달리 큰배말에서 TBT, DBT, MBT가 가장 높았다.

대수리중 유기주석화합물(TBT)의 체내농도와 지질함량과의 관계에서 제주항에서는 높은 상관성(0.733)을 보였으나 성산항에서는 상관성(0.065)이 낮았는데, 앞으로 이에 대한 지속적인 모니터링을 통한 체계적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

대수리에서 유기주석화합물에 의한 임포섹스의 발현율은 제주항, 성산항 모두 100 %였으며, 임포섹스 정도를 나타내는 지표인 RPLI와 RPSI는 제주항에서는 각각 83.5~99.6 %, 58.1~98.8 %, 성산항에서는 각각 79.7 %, 50.6 %으로 높게 나타났다.

V. 참고문헌

- Alzieu, Cl., J. Sanjuan, P. Michel, N. Borel and J.P. Dreno. 1989. Monitoring and assessment of butyltins in Atlantic coastal waters. *Mar. Poll. Bull.*, 20(1). 22~26.
- Arnold, C.G., A. Weidenhaupt,, M.M. David., S.R Muller., S.R. Muller., and R.P. Schwarzenbach. 1997. Aqueous speciation and 1-Octanol-Water Partitioning of Tributyl- and Triphenyltin: Effect of pH and Ion Composition. *Environ. Sci. Technol.*, 31. 2596~2602.
- Astruc, M., R. Lavigne, R. Pinel, F. Leguille, V. Desauziers, P. Quevauviller and O.F.X. Donard. 1990. Speciation of tin in sediments of Arcachon Bay(France). In: Metal Speciation, Separation, and Recovery, eds J.W. Patterson and R. Passino, Lewis Publ., Chelsea, MI 48118, USA, ISBN 0-87381-268-4, pp. 263~274.
- Bailey, S.K. and I.M. Davies. 1989. The effects of tributyltin on dogwhelks (*Nucella lapillus*) from Scottish coastal waters. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, 69. 335~354.
- Batley, G. 1996. The distribution and fate of tributyltin in the marine environment, In : Tributyltin: case study of an environmental contaminant. CAMBRIDGE, p.152.
- Beaumont, A.R. and Budd. 1984. High mortality of the larvae of the common mussel at low concentrations of tributyltin. *Mar. Poll. Bull.*, 15(11). 402~405.
- Beaumont, A.R. and P.B. Newman. 1986. Low Levels of Tributyl Tin Reduce Growth of Marine Micro-Algae. *Mar. Poll. Bull.*, 17(10). 457~461.
- Benitez, J.C., C.A. Giudice. and V.J. Rascio. 1985. Bioactivity of antifouling paints based organotin toxicants. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 35A. 387~394.
- Boushong, S.J., L.W. Hall jr, W.S. Hall, W.E. Johnson and R.L. Herman. 1988. Acute toxicity of tributyltin to selected Chesapeake Bay fish and invertebrates. *Wat. Res.*, 22(8). 1027~1032.
- Brinckman, F.E., G.J. Olson, W.R. Blair and E.J. Parks. 1988. Implications of molecular speciation and topology of environmental metals: uptake mechanisms and toxicity of organotins. In: Aquatic toxicology and hazard assessment: 10th Vol., eds W.J. Adams. G.A. Chapman and W.G. Landis, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA, ASTMSTP 971, pp. 219~232.
- Bryan, G.W., P.E. Gibbs, L.G. Hummerstone and G.R. Burt. 1986. The decline of the gastropod *Nucella lapillus* around south-west England: evidence for the effect of tributyltin from antifouling paints. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, 66. 611~640.

- Bryan, G.W. and M.O. Andereae. 1986. dissolved and particulate tin in North Atlantic Seawater. *Mar. Chem.*, 19. 193~200.
- Bryan, G.W., P.E. Gibbs, R.J. Huggett, A. Curtis, D.S. Bailey and D.M. Dauer. 1989. Effects of Tributyltin Pollution on the Mud Snail, *Ilyanassa obsoleta*, from the York River and Sarah Creek, Chesapeake Bay. *Mar. Poll. Bull.*, 20(9). 458~462.
- Chagot, D., Cl. Alzieu, J. Sanjuan and H. Grizel. 1990. Sublethal and histopathological effect of trace levels of tributyltin fluoride on adult oysters *Crassostrea gigas*. *Aquat. Living Resour.*, 3. 121~130.
- Chau, Y.K., R.J. Maguire, M. Brown, F. Yang, S.P. Batchelor and J.A.J. Thompson. 1997. Occurrence of Butyltin Compounds in Mussels in Canada. *Appl. Organomet. Chem.*, 11. 903~912.
- Choi, H.G., P.J. Kim. and W.C. Lee. 1997. Butyltin Compounds Concentrations in Masan Bay. *J. Korean Fish Soc.*, 30(6). 923~928.
- Clavell, C., P.F. Seligman and P.M. Stang. 1986. Automated analysis of organotin compounds: A method for monitoring butyltins in the marine environment. In: Proceedings of the Oceans '86 Conference, 4: Organotin Sym., pp. 1152~1154.
- Curtis, L.A. 1994. A Decade-Long Perspective on a Bioindicator of Pollution: Imposéx in *Ilyanassa obsoleta* on Cape Henlopen, Delaware Bay. *Mar. Environ. Res.*, 38. 291~302.
- de Mora, S.J., N.G. King and M.C. Miller. 1989. Tributyltin and total tin in marine sediments: profiles and the apparent rate of TBT degradation. *Environ. Technol. Lett.* 10. 901~908.
- de Mora, S.J., C. Stewart. and D. Phillips 1995. Sources and Rate of Degradation of Tri(n-butyl)tin in Marine Sediments Near Auckland. New Zealand. *Mar. Poll. Bull.*, 30(1). 50~57.
- de Mora, S.J. 1996. The tributyltin debate: ocean transportation versus seafood harvesting. In : Tributyltin: case study of an environmental contaminant. CAMBRIDGE, pp.1~20.
- Dowson, P.H., J.M. Bubb and J.N. Lester. 1993. A study of the partitioning and sorptive behavior of butyltins in the aquatic environment. *Appl. Organomet. Chem.*, 7. 623~633.
- Dowson, P.H., J.M. Bubb and J.N. Lester. 1993. Degradation of Tributyltin in Freshwater and Estuarine Marina Sediments. *Wat. Sci. Tech.*, 28(8~9). 133~137.

- 이수형. 1998. 우리나라의 TBT오염현황과 대책, 한국해양환경공학회 1998년도 춘계학술대회 논문집.
- Environmental agency of Japan. 1990. "Chemicals in the environment", Environmental Health Department, Tokyo, pp. 1~632.
- Environmental agency of Japan. 1991. "Chemicals in the environment", Environmental Health Department, Tokyo, pp. 1~628.
- Evans, S.M., S.T. Hawkins, J. Porter, and A.M. Samosir. 1994. Recovery of Dogwhelk Populations on the Isle of Cumbrae, Scotland Following Legislation Limiting the Use of TBT as an Antifoulant. *Mar. Poll. Bull.*, 28(1), 15~17.
- Evans, S.M. M. Dawson, J. Day, C.L.J. Frid, M.E. Gill, L.A. Pattisina, and J. Porter. 1995. Domestic Waste and TBT Pollution in Coastal Areas of Ambon Island(Eastern Indonesia). *Mar. Poll. Bull.*, 30, 109~115.
- Gibbs, P.E., G.W. Bryan, P.L. Pascoe and G.R. Burt. 1987. The use of the dog-whelk, *Nucella lapillus*, as an indicator of tributyltin(TBT) contamination. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, 67, 507~523.
- Gibbs, P.E., P.L. Pascoe and G.R. Burt. 1988. Sex change in the female Dog-Whelk, *Nucella Lapillus*, induced by tributyltin from antifouling paint. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, 68, 715~731.
- Gibbs, P.E., B.E. Spencer and P.L. Pascoe. 1991. The american oyster drill, *Urosalpinx cinerea*(gastropoda): evidence of decline in an imposex affected population(R. blackwater, Essex). *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, 71, 827~838.
- Gibbs, P.E., P.L. Pascoe and G.W. Bryan. 1991. Tributyltin-Induced Imposex in Stenoglossan Gastropods: Pathological Effects on the Female Reproductive System. *Comp. Biochem. Physiol.*, 100C(1/2), 231~235.
- Gibbs, P.E. and G.W. Bryan. 1996. TBT-induced imposex in neogastropod snails :masculinization to mass extinction. In : Tributyltin:case study of an environmental contaminant. *CAMBRIDGE*, pp.212~236.
- Hall, L.W. Jr. 1988. Tributyltin environmental studies in Chesapeake Bay. *Mar. Pollut. Bull.*, 19, 431~438.
- Hall, L.W., S.J. Bushong, M.C. Ziegenfuss, W.E. Johnson, R.L. Herman and D.A. Wright. 1988. Chronic toxicity of tributyltin to Chesapeake Bay biota. *Water, Air and Soil Pollution*, 39, 365~376.
- Han, G. and J.J. Cooney. 1995. Effects of butyltins and inorganic tin on chemotaxis of aquatic bacteria, *J. Industrial Microbiology*. 14, 293~299.

- Hattori, Y., A. Kobayashi, K. Nonaka, A. Sugimae and M. Nakameto. 1988. Degradation of tributyltin and dibutyltin composunds in environmental water, *water Sci. Technol.*, 20. 71~76.
- 한국해양연구소. 1996. 유류 및 유독물질 오염이 수산자원에 미치는 영향에 관한 연구. 한국해양연구소 보고서 BSPE 97609-00-1077-4. 411pp.
- 한국해양연구소. 1997. 유류 및 유독물질 오염이 수산자원에 미치는 영향에 관한 연구(I, II). 한국해양연구소 보고서 BSPN 00324-983-4. 316pp.
- 홍상희. 1996. 옥포만내 유기주석화합물의 분포와 해양 무척추동물 중의 생물농축, 석사학위논문, 이화여자대학교.
- Holwerda, D.A. and H.J. Herwig. 1986. Accumulation and metabolic effects of di-n-butyltin dichloride in the freshwater clam. *Anodoma anatina*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 36. 756~762.
- Horiguchi, T., M. Shimizu. 1992. Effects on aquatic organisms, mainly on molluscs. In: Organotin pollution and its effects on aqueatic organisms, Satomi, Y. and M. Shimizu, Koseisha-Koseikaku, Tokyo, 99~135.
- Horiguchi, T., H. Shiraishi, M. Shimizu, S. Yamazaki and M. Morita. 1994. Imposex and organotin compounds in *Thais clavigera* and *T. bronni* in Japan, *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, 74. 651~669.
- Horiguchi, T., H. Shiraishi, M. Shimizu, S. Yamazaki and M. Morita. 1997. Imposex in Sea Snails, Caused by Organotin(Tributyltin and Triphenyltin) Pollution in Japan: a Survey, *Appl. Organomet. Chem.*, 11. 451~455.
- Hriguchi, T., H. Shiraishi, M. Shimizu, S. Yamazaki and M. Morita. 1994. Organotin compounds and their effects on aquatic organisms, focusing on imposex in Gastropods. Main group metal chemistry, Vol. 17. Nos. 1~4. 81~100.
- Hongxia, L., H. Guolan and D. Shugui. 1998. Toxicity and Accumulation of Tributyltin Chloride on Tilapia. *Appl. Organomet. Chem.*, 12. 109~119.
- Huang, G., Z. Bai, S. Dai and Q. Xie. 1993. Accumulation and toxic effects of organometallic compounds on algae. *Appl. Organometal. Chem.* 7. 373~380.
- Huet, M. Y.M. Paulet and M. Glemarec. 1996. Tributyltin(TBT) Pollution in the Coastal Waters of West Brittaby as Indicated by Imposex in *Nucella lapillus*. *Mar. Environ. Res.*, 41(2). 157~167.
- Huggett, R.J., M.A. Unger, P.E. Seligman and O.A. Valkirs. 1992. The marine biocide tributyltin : Assessing and managing the environmental risk. *Environ. Sci. and Tech.*, 26. 232~237.

- Iwata, H., S. Tanabe, T. Mizuno and R. Tatsukawa. 1997. Bioaccumulation of Butyltin Compounds in Marine Mammals: The Specific Tissue Distribution and Composition. *Appl. organomet. chem.*, 11. 257~264.
- Johansen, K. and F. Mohlenberg. 1987. Impairment of egg production in *Acartia tonsa* exposed to tributyltin oxide. *Ophelia*, 27. 137~141.
- Kelly, J.R., D.T. Rudnick, R.D. Morton, L.A. Buttel, S.N. Levine and K.A. Carr. 1990. Tributyltin and Invertebrates of a Seagrass Ecosystem: Exposure and Response of Different Species. *Mar. Environ. Res.*, 29. 245~276.
- Kelly, J.R., S.N. Levine, K.A. Darr, D.T. Rudnick and R.D. Morton. 1990. The Effects of Tributyltin Within a *Thalassia* Seagrass Ecosystem. *Estuaries*, 13. 301~310.
- Khan, A.T., J.S. Weis, C.E. Saharig and A.E. Polo. 1993. Effect of Tributyltin on Mortality and Telson Regeneration of Grass Shrimp, *Plalaemonetes pugio*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 50. 152~157.
- Kilby, G.W. and Batley, G.E. 1993. Chemical indicators of sediment chronology. *Austr. J. Mar. Freshwater Res.* 44. 635~647.
- Laughlin, R.B., K. Nordlund and O. Linden. 1984. Longterm effects of tributyltin compounds on the baltic amphipod, *Gerammarus oceanicus*. *Mar. Environ. Res.*, 12. 243~271.
- Laughlin, R.B. 1986. Bioaccumulation of tributyltin : The link between environment and organism. In : Proceeding of the Oceans '86 Conference, 4. *Organotin symposium*, pp. 1206~1209.
- Lawler, I.F. and J.C. Aldrich. 1987. Sublethal effects of bis, tri-n-butyltin oxide on *Crassostrea gigas* spat. *Mar. Poll. Bull.*, 18(6). 274~278.
- Lee, R.F., A.O. Valkirs and P.F. Seligman. 1989. Importance of microalgae in biodegradation of tributyltin in estuarine waters. *Environ. Sci. Technol.*, 23. 1515~1518.
- Lee, R.F. 1989. Fate of tributyltin. In : '89 *Organotin symp.*, pp. 512~515.
- Lee, R.F. 1991. Metabolism of Tributyltin by Marine Animals and Possible Linkages to Effects. *Mar. Environ. Res.*, 32. 29~35.
- Maguire, R.J., Y.K. Chau, G.A. Bengert, E.J. Hale, P.T.S. Wong and O. Kramar. 1982. Occurrence of Organotin Compounds in Ontario Lakes and Rivers. *Environ. Sci. Technol.*, 16(10). 698~702.
- Maguire, R.J., J.H. Carey and E.J. Hale. 1983. Degradation of the tri-n-butyltin species in water. *J. Agric. Food Chem.*, 31. 1060~1065.

- Maguire, R.J. 1984. Butyltin Compounds and Inorganic Tin in Sediments in Ontario. *Environ. Sci. Technol.*, 18. 291~294.
- Maguire, R.J. 1992. Environmental assessment of tributyltin in Canada. *Wat. Sci. Tech.*, 25(11). 125~132.
- Maguire, R.J. 1996. The occurrence, fate and toxicity of tributyltin and its degradation products in fresh water environments. In : Tributyltin: case study of an environmental contaminant. *CAMBRIDGE*, pp. 94~138
- Melinema, H.A., T.B. Wiersma, G.V. de Haan and E.C. Gevers. 1978. Determination of trace amounts of butyltin compounds in aqueous systems by gas chromatography/mass spectrometry, *Environ. Sci. Tehnol.*, 12(3). 288~293.
- Meyers-Schulth, K.J. and C.A. Dooley. 1990. ^{124}Sn as a Tracer of Tributyltin Degradation in seawater. *Mar. Chem.*, 29. 339~354.
- Muller, M.D. and H. Bosshardt. 1987. Degradation and Residues of Cyclohexyltin Compounds in Orchard Soil Following Field Application of Cyhexatin. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 38. 627~633.
- Muller, M.D., L. Renberg and G. Rippen. 1989. Tributyltin in the environment -sources, fate and determination an assessment of present status and research need. *Chemosphere*, Vol. 18. pp. 2015~2042.
- NIAS, D.J., S.C. McKILLUP and K.S. EDYVANE. 1993. Imposed in *Lepsiella vinosa* from southern Australia. *Mar. Poll. Bull.*, 26. 380~384.
- Nudelman, M.A., C. Carro and N.S. Nudelman. 1998. Effects of Tin(IV) Chloride and of Organotin Compounds on Aquatic Micro-organisms. *Appl. Organomet. Chem.* 12. 67~75.
- Olson, G.J. and F.E. Brinckman. 1986. Biodegradation of TBT by Chesapeake Bay microorganisms. In : Proceedings of the Organotin Symposium, Oceans 86, *Marine Technology Society, Washington, DC*, 4. 1196~1201.
- Park, M.O. and Y.H. Hahn. 1996. Occurrence of Butyltin Compounds in Seawater, Sediment and Biosamples from the South Coast of Korea. Proceedings of the Sixth(1996)-International Offshore and Polar Engineering Conference. 1. 143~149.
- Pinkney, A.E., Hall, L.W., M.J. Lenkevitch and D.T. Burton. 1985. Comparison of avoidance response of an estuarine fish *Fundulus heteroclitus* and crustacean, *Palaemonetes pugio*, to bis, tri-n-butyltin oxide. *Water, Air and Soil Pollution*, 25. 33~40.

- Reader, S. and E. Pelletier. 1992. Biosorption and degradation of butyltin compounds by the marine diatom *Skeletonema costatum* and the associated bacterial community at low temperature. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 48. 599~607.
- Readman, J.W. and L.D. Mee. 1991. The Reliability of Analytical Data for Tributyltin(TBT) in Sea Water and its Implications on Water Quality Criteria. *Mar. Environ. Res.*, 32. 19~28.
- Ritsema, R., R.W.P.M. Laane and O.F.X. Donard. 1991. Butyltin in Marine Waters of The Netherlands in 1988 and 1989; Concentrations and Effects. *Mar. Environ. Res.* 32. 243~260.
- Roberts, M.H. 1987. Acute Toxicity of Tributyltin Chloride to Embryos and Larvae of Two Bivalve Mollusks, *Crassostrea virginica* and *Metcenaria mercenaria*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 39. 1012~1019.
- Saint-Louis, R., E. Pelletier, P. Marsot and R. Fournier. 1994. Distribution and effects of tributyltin chloride and its degradation products on the growth of the marine alga *Pavlova lutheri* in continuous culture. *Water Research*, 28(12). 2533~2544.
- Salazar, M.H. and Champ, M.A. 1988. Tributyltin and water quality: A question of environmental significance. In : Proc. Oceans 1988 Conference, Organotin Symposium Vol. 4, *Marine Technical Society, Washington, DC, USA*. pp. 1497~1506.
- Seligman, P.F., A.O. Valkirs and R.F. Lee. 1986. Degradation of tributyltin in San Diego Bay, California, waters. *Environ. Sci. Technol.*, 20. 1229~1235.
- Seligman, P.F., A. Valkirs, P.M. Stang and R.F. Lee. 1988. Evidence for Rapid Degradation of Tributyltin in a Marina. *Mar. Poll. Bull.*, 19(10). 531~534.
- 서울대학교. 1996. TBT 오염실태 조사 및 대책수립연구, 서울대학교 세1차년도 연차보고서. 121pp.
- Shim, W.J. 1996. Contamination and bioaccumulation of Tributyltin and Triphenyltin compounds in the Chinhae Bay System, Korea. MS thesis, Seoul National University.
- Shiralshi, H. and M. Soma. 1992. Triphenyltin Compounds in Mussels in Tokyo Bay After Restriction of Use in Japan. *Chemosphere*. 24(8). 1103~1109.
- Short, J.W. and F.P. Thrower. 1986. Accumulation of Butyltins in Muscle Tissue of Chinook Salmon Reared in Sea Pens Treated with Tri-n-Butyltin. *Mar. Poll. Bull.*, 17(12). 542~545.

- Slooten, K.B.B. and J.T. Tarradellas. 1994. Accumulation, Depuration and Growth Effects of Tributyltin in the Freshwater Bivalve *Dreissena Polymorpha* Under Field Conditions. *Environ. Toxi. Chem.*, 13(5). 755~762.
- Soderquist, C.J. and D.G. Crosby. 1980. Degradation of triphenyltin hydroxide and its degradation products in water, *Anal. Chem.*, 50(11). 1435~1439.
- Stab, J.A., W.P. Cofino and B. Hattum. 1994. Assessment of transport routes of triphenyltin used in potato culture in the Netherland. *Anal. Chimica* 335~341.
- Stang, P.M. and P.F. Seligman. 1986. Distribution and fate of butyltin compounds in the sediment of San Diego Bay. In : Proceedings of the Organotin Symposium, *Oceans 86, Marine Technology Society, Washington, DC*, 4. pp. 1256~1261.
- Steinhauser, K.G., W. Amann, A. Spath and A. Polenz. 1985. Investigations on the aquatic toxicity of organotin compounds. *Vom Wasser*, 65. 203~214.
- Stephenson, M.D., D.R. Smith, J. Goetzl, G. Ichikawa and M. Martin. 1986. Growth abnormalities in mussels and oysters from areas with high levels of tributyltin in San Diego Bay. *M.Manne-Technology-Soc.*, 1246~1251.
- Stephenson, M.D. 1991. A Field Bioassay Approach to Determining Tributyltin Toxicity to Oysters in California. *Mar. Environ. Res.* 32. 51~59.
- Stewart, C., S.J. de Mora, M.R.L. Jones and M.C. Miller. 1992. Imposex in New Zeland Negastropods. *Mar. Poll. Bull.* 24(4). 204~209.
- Stickle, W.B., J.L. Sharp-Dahl, S.D. Rice and J.W. Short. 1990. Imposex induction in *Nucella lima*(Gmelin) via mode of exposure to tributyltin. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 143. 165~180.
- Stroben, E. J. Oehlmann and P. Fioroni. 1992. *Hinia reticulata* and *Nucella lapillus*. Comparison of two gastropod tributyltin bioindicators. *Marine Biology*, 114. 289~296.
- Stroben, E. J. Oehlmann and P. Fioroni. 1992. The morphological expression of imposex in *Hinia reticulata*(Gastropoda: Buccinidae): a potential indicator of tributyltin pollution. *Marine Biology*, 113. 625~636.
- Takahashi, S., S. Tanabe and T. Kubodera. 1997. Butyltin Residues in Deep-Sea Organisms Collected from Suruga Bay, Japan. *Environ. Sci. Technol.*, 31. 3103~3109.
- Thain, J.E. and M.J. Waldock. 1986. The impact of tributyltin, TBT antifouling paints on molluscan fisheries. *Wat. Sci. Tech.*, 18. 193~202.

- Thain, J.E., M.J. Waldock, M.E. Waite. 1987. Toxicity and degradation species of tributyltin(TBT) and dibutyltin(DBT) in the aquatic environment, In Proc. Inter. Organotin Symp. Oceans '87 Conf., Halifax, Center, 445 Hoes Lane, Piscataway, NJ08854, USA.
- Thompson, J.A., M.C. Sheffer, R.C. Pierce, Y.K. Chau, J.J. Cooney, W.P. Cullen and R.J. Maguire. 1985. Organotin compounds in the aquatic environment: Scientific criteria for assessing their effects on environmental quality. *National Research Council Canada*
- Traas, T.P., J.A. Stab, P.R.G. Kramer, W.P. Cofino and T.A. Denberg. 1996. Modeling and Risk Assessment of Tributyltin Accumulation in the Food Web of a Shallow Freshwater Lake. *Environ. Sci. and Technol.*, 30(4). 1227~1237.
- U'REN, S.C. 1983. Acute Toxicity of Bis(tributyltin) Oxide to a Marine Copepod. *Marine Pollution Bulletin*, 14(8). 303~306.
- Valkirs, A.O., P.F. Seligman, P.M. Stang, V. Homer. 1986. Measurement of Butyltin Compounds in San Diego Bay. *Mar. Poll. Bull.* 17(7). 319~324.
- Valkirs, A.O., B.M. Davidson and P.F. Seligman. 1987. Sublethal growth effects and mortality to marine bivalves from long term exposure to tributyltin. *Chemosphere*, 16(1). 201~220.
- Vighi, M. and D. Calamari. 1985. QSARs for organotin compounds on *Daphnia magna*. *Chemosphere*, 14. 1925~1932.
- Waite, M.E., M.J. Waldock, J.E. Thain, D.J. Smith and S.M. Milton. 1991. Reductions in TBT Concentrations in UK Estuaries Following Legislation in 1986 and 1987. *Marine Environmental Research*, 32. 89~111.
- Waldock, M.J. and J.E. Thain. 1983. Shell Thickening in *Crassostrea gigas*: Organotin Antifouling or Sediment Induced? *Marine Pollution Bulletin*, 14(11). 411~415.
- Watanabe, N., S. Sakai and H. Takatsuki. 1992. Examination for degradation paths of butyltin compounds in natural waters. *Water Sci. Technol.* 25. 117~124.
- Watanabe, N. S. Sakai and H. Takatsuki. 1995. Release and Degradation Half Lives of Tributyltin in Sediment. *Chemosphere*, 31(3). 2809~2816.
- Weidenhaupt, A., C. Arnold, S.R. Muller, S.B. Haderlein and R.P. Schwarzenbach. 1997. Sorption of Organotin Biocides to Mineral Surfaces. *Environmental. Sci. Technol.*, 31. 2603~2609.

- Weiland, J.J. and G.A. Smith. 1997. A survey for the prevalence and distribution of *cercospora beticola* tolerant to tributyltin hydroxide and mancozeb and resistant to thiophanate methyl in 1997. 1997 Sugarbeet Research and Extension Reports, 28. 315~318.
- Weis, J.S., J. Gottlieb and J. Kwiatkowski. 1987. Tributyltin retards regeneration and produces deformities of limbs in the fiddler crab. *Uca pugilator*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 16. 321~326.
- Wong, P.T.S., Y.K. Chau, O. Kramar and G.A. Bengert. 1982. Structure-toxicity relationship of tin compounds on algae. *Can. J. Fish Aquat. Sci.* 39. 483~488.
- Wilson, S.P., M. Ahsanullah and G.B. Thompson. 1993. Imposex in Neogastropods: An Indicator of Tributyltin Contamination in Eastern Australia. *Mar. Poll. Bull.*, 26(1). 44~48.
- Yonezawa, Y., K. Nakata, Y. Miyakozawa, A. Ochi, T. Kowata, H. Fukawa, Y. Sato, S. Masunaga and Y. Urushigawa. 1993. distributions of butyltins in the surface sediment of ise bay, japan. *Environ Toxi. and Chem.*, 12. 1175~1184.



감사의 글

대학생활을 하는 동안 부족함이 많은 저를 지켜봐 주시고 지도해주신 감상규 교수님께 진심으로 감사드립니다. 그리고 바쁘신 중에도 저의 논문을 세심히 검토해 주신 최광식 교수님과 조은일 교수님, 또 항상 깊은 관심과 따뜻한 조언을 아끼지 않으셨던 오운근 교수님, 허 목 교수님, 허철구 교수님, 이기호 교수님, 이용두 교수님께도 깊이 감사드립니다.

짧으나마 해양연구소에서 실험을 배울수 있게 배려해 주신 오재룡 연구원님과 실험배우는 동안 불편함 없이 친언니처럼 따뜻하게 대해주신 홍상희씨와 항상 전화로라도 궁금한 점에 대해 지도해 주시고 격려 아끼지 않으신 심원준씨와 연구소에 근무하시는 여러분들께 깊이 감사드립니다. 그리고 생물실험하는데 많은 도움을 주신 증식학과 경일, 창호 오빠와 덕임이 그 외 해양무척추동물양식연구실분들께도 감사드립니다.

오랫동안 실험실생활을 하는데 힘이 되준 김길성, 장원재, 김재성, 오승희, 변경미, 오재영 선배님께 감사드리고 추운날에도 같이 sampling 도와준 성수, 병철, 동훈, 기범이 오빠와 성일이 그리고 언제나 웃으며 옆에서 도와준 혜림이, 은경이, 현정이를 비롯한 분석화학실험실 후배들과 같이 대학원 생활을 하며 어려움을 나눴던 김경훈, 이명훈, 오회부, 한지용, 고민철, 김승건, 김현희, 양순미, 이정미, 김... 비어 고마움을 전합니다.

대학생활동안 실험한다... 옆에서 보살피
준 언니에게 고마움을 전... 계도 고마움을
전합니다. 그리고 누나와... 에서 도와준 경

무엇보다도 떨어져... 아무말 없이 믿어
주시고 항상 걱정해주... 세에 이 논문이 조
규이나마 보답이 되었...