

제주항과 성산항내 페닐주석화합물의 오염

감 상 규 · 안 이 선 · 조 은 일
제주대학교 환경공학과

Phenyltin Compound Contamination inside Cheju and Songsan Harbors

Sang-Kyu Kam, Lee-Sun An and Eun-Il Cho

Department of Environmental Engineering, Cheju National University, Cheju 690-756, Korea

Phenyltin (PhT) compounds (triphenyltin (TPhT), diphenyltin (DPhT) and monophenyltin (MPhT)) in seawater, sediments and organisms inside Cheju and Songsan harbors were quantitatively determined to assess the extent of contamination. The samples of seawater and sediments were collected three times (March, June and August) in 1998, considering the mooring sites of ships. The samples of organisms (*Thais clavigera*, *Liolophura japonica* and *Cellana nigrolineata*) in an intertidal zone inside Harbors were also collected three times (May, July and August) in 1998. The concentrations of PhT compounds in seawater and sediments were below detection limits at most stations and very low at few stations, and were different with survey time. However, PhT compounds in organisms were detected in high concentrations. The mean concentrations of TPhT, DPhT and total PhT were 222, 34, 251 ng/g for *T. clavigera*, 39, 9, 49 ng/g for *L. japonica* and 49, 9, 38 ng/g for *C. nigrolineata*, respectively. Those concentrations in *T. clavigera* in Cheju and Songsan Harbors were times of 2.8~7.3, 2.0~4.8, 2.6~4.8 as high as those in the other two organisms, respectively. Those concentrations in *T. clavigera* in Songsan Harbor were times of 3.9, 4.8, 4.0 as high as those in Cheju Harbor, respectively.

Key words : triphenyltin, diphenyltin, monophenyltin, Cheju Harbor, Songsan Harbor

서 론

유기주석화합물 (organotin compound)은 농업, 산업에 다양하게 이용되고 있는 유기금속화합물의 하나로써, 주석에 1~4개의 유기그룹이 결합된 화합물이며, 유기그룹의 종류와 수에 따라 다양한 성질을 나타내어 PVC 안정제, 산업용 촉매, 살충제, 살균제, 목재의 보존제 등으로 광범위하게 이용되고 있다 (de Mora, 1996; Hongxia et al., 1998; Nudelman et al.,

1998). 그 중 트리페닐주석 (triphenyltin, TPhT)은 주로 농업에서 농약으로 사용되고 있으며 (Shiraishi and Soma, 1992; Weiland and Smith, 1997), 수산분야에 있어서 선박, 해양구조물, 연안 해역의 양식 관련시설과 정치망 어구등에 방오도료로서 사용되는 트리부틸주석 (tributyltin, TBT)이 효과를 증대시키기 위해 보조제로서 사용되고 있으며 (Benitez et al., 1985), 해수 중에서 수화에 의해 서서히 용출되면서 수중 생물의 부착을 억제한다.

수중으로 방출된 TPhT는 광분해 및 생물학적 분해에 의해 디페닐주석 (diphenyltin, DPhT), 모노페닐주석 (monophenyltin, MPhT)을 거쳐 최종적으로 무기주석으로 변하며 (Soderquist and Crosby, 1980), 부유물질과 퇴적물 그리고 생물체내로 흡착되거나 축적된다 (Avery et al., 1993). TPhT는 수중에서는 암 조건에는 1달이상 안정하나 광분해시 반감기는 14~21일 정도이며, DPhT와 MPhT의 반감기는 각각 3일 이내, 수분으로 TPhT보다 매우 불안정하다고 보고되고 있다 (Soderquist and Crosby, 1980).

TPhT에 대한 독성은 일반적으로 유기주석화합물 중 TBT 다음으로 높은 독성을 가지며 (Aminin et al., 1998), 대사산물인 DPhT, MPhT 보다는 독성이 훨씬 큰 것으로 알려져 있다 (Thompson et al., 1985; Horiguchi et al., 1994). 해양 생물종에 대한 TPhTCl의 독성에 대한 실험결과를 보면 참굴에 대한 LC₅₀은 배, 유생, 알 각각 0.11 $\mu\text{g}/\text{l}$ (24 h), 5.3 $\mu\text{g}/\text{l}$ (24 h), 53 $\mu\text{g}/\text{l}$ (48 h)이었고, 대수리에 대해서는 Veliger 시기에 LC₅₀은 9.2 $\mu\text{g}/\text{l}$ (24 h), 5.8 $\mu\text{g}/\text{l}$ (48 h)로 알려져 있다 (Horiguchi and Shimizu, 1992). 이와 같이 선박 등의 방오도료에 사용되는 TBT와 TPhT의 고독성은 부착성 생물 뿐만 아니라 확산을 통해 비표적 생물에 영향을 미침으로써 생물 부착을 막는 효과 이외에도 생태계에 인위적인 변화를 초래하게 된다. 따라서 선진국에서는 1980년대부터 25 m 보다 작은 선박에 대해서는 이들 화합물의 사용을 규제하고 있다 (Thompson et al., 1985) 그러나 국내에서는 이들 화합물에 대한 규제가 전혀 없을 뿐만 아니라 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 이 등의 보고 (1997)에 의하면 제주도 항내에서 환경오염의 징후가 나타나는 등 이에 대한 대책으로서 유기주석화합물에 대한 조사가 시급한 실정이다. 따라서 저자 등은 제주항과 성산항내의 부틸주석화합물의 분포, 생물농축 및 독성에 대해 검토하여 밝힌 바 있다 (Kam et al., 1999; 감 등, 2000).

본 연구에서는 제주도 항내에서 TBT와 함께 방오도료제에 첨가되는 TPhT와 분해산물인 DPhT, MPhT 등 페닐주석 (PhT)화합물의 오염현황을 알아보고자 한다. 이를 위해 선박의 출입이 빈번한 제주항과 성산항내에서 선박의 정박위치로부터 여러 지점의 해수 및 퇴적물을 채취하였고, 항내에 서식하는 생물을 채취하여 이들 화합물의 오염현황을 검토하였다.

재료 및 방법

실험재료

항내 많은 선박이 정박해 있고 선박의 입출항이 많은 제주항과 성산항을 대상으로 해수, 퇴적물 그리고 생물체에 대해 조사하였으며 조사지점은 Fig. 1과 같다.

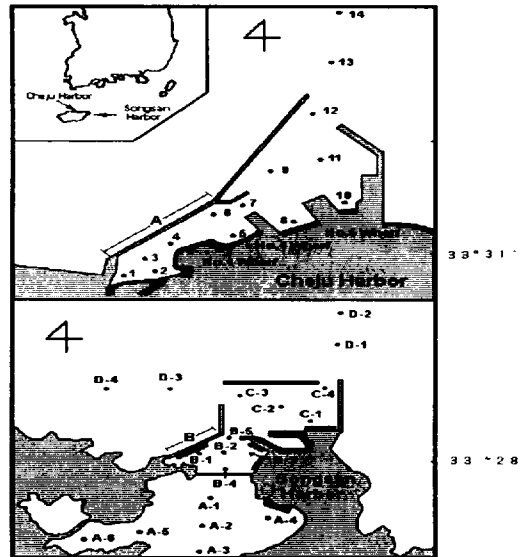


Fig. 1. Map of study area showing Cheju Harbor and Songsan Harbor (■ : Mooring Site).

해수와 퇴적물시료는 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 퇴적물, 항외의 D지역에서는 제주항과 마찬가지로 암반만 존재하는 관계로 해수만 채취하였다. 그림에서 보여지는 바와 같이 A지역에서는 6개 정점에서, B지역에서는 5개 정점에서, C지역에서는 4개 정점에서, D지역에서는 4개 정점등 총 19개 정점에서 시료를 채취하였다.

해수는 수면 하 30 cm 지점에서 5 l를 미리 산으로 세척한 폴리카보네이트병에 채수하여 Ice Box에 넣어 실험실로 운반한 다음 분석전 까지 -70°C의 냉동고에 보관하였다. 퇴적물은 van Veen Grab을 사용하여 채취후 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. 생물채취는 1998년 5, 7, 8에 3회에 걸쳐 채취하였다. 채집한 생물체는 즉시 Dry Ice Box에 넣어 실험실로 운반한 후, 각각 패각을 제거한 후 유리병에 담아 해수와 동일하게 처리하였다.

또한 본 실험에 사용된 시약은 표준물질인 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. 그의 시약은 시판 특급을 사용하였다.

분석방법

PhT 화합물의 분석

PhT 화합물을 정성·정량 분석하는 과정은 크게 시료의 산처리 (acid digestion), 용매추출 (solvent extraction), 유도체화 (derivatization), 정제 (clean-up),

분석 (analysis)의 5단계로 이루어졌으며, 각 시료의 분석은 다음과 같다.

해수 : 1 l의 해수를 2 l 유리분액깔대기에 담은 후 염산을 사용하여 pH 2가 되도록 한 후 0.05 % tropolone-hexane 20 ml를 넣은 뒤 내부표준물질로 TeBT (0.02 µg)을 넣었다. 3분간 흔들어 준 후 5분 정도 방치하고 유기용매층을 분리해 냈다. 나머지 해수시료 4 l에 대해서도 똑같은 방법으로 추출한 후 유기용매층을 회전증발농축기 (Büchi R-124)를 이용하여 2 ml로 농축시킨 후 유리시험관에 옮겨 여기에 2 M HMB 250 µl 넣고 15초간 vortex로 섞어주고 20분간 방치하였다. 0.4 N 황산을 4 ml 첨가하여 반응을 종료시키고 4000 rpm에서 원심 분리한 후 유기용매층을 5 ml hexane 으로 미리 세척한 2 g activated florisil column을 통과시켰다. 질소가스 아래에서 완전히 날려보낸 후 200 µl의 hexane을 가하여 GC (gas chromatograph)-FPD (flame photometric detector)로 분석하였다. GC-FPD 분석조건은 Table 1과 같다.

퇴적물 : 퇴적물은 40 °C 건조기에서 건조시킨 후 5±0.01 g을 원심분리관에 취하여 내부표준물질로서 TeBT을 넣은 후 1:1 염산을 10 ml 넣어 30분간 방치하였다. 방치가 끝나면 0.05 % tropolone이 함유된 hexane을 20 ml 넣고, 진탕기 (Chang Shin CS-K)로 3시간동안 진탕 후 4,000 rpm에서 10분간 원심분리시킨 후 2 ml의 유기용매층을 유리시험관에 옮겨 담았다. 이후는 해수와 동일하다.

생물체 : 생물체는 패각을 제거한 후 막자사발로 균질화 한 후 동결 건조한 후, 50 ml 원심분리관에 1 ±0.01 g씩 담아 추출과정에서 0.05 % tropolone이 함유된 hexane 30 ml를 넣고 추출을 하여 4 ml를 유리 시험관에 취하여 2 ml로 농축하는 것 이외에는 퇴적물의 분석과정과 동일하게 수행하였다.

분석법의 회수율 및 검출한계 : 추출에 이용된 n-hexane은 해수, 퇴적물, 생물 시료로부터 PhT 화합물을 추출하는데 효과적인 용매이다. 해수, 퇴적물 및 생물 (대수리)시료에 0.5 µg Sn에 해당되는 표준물질

Table 1. 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 μ l
Injection mode	splitless
Detector temp.	250 $^{\circ}$ C
Injector temp.	225 $^{\circ}$ C
Carrier gas	He
Detector flow rate	100 cm^3/min for air 170 cm^3/min for He
Column head pressure	25 psi
Temperature Program	
Initial temp.	50 $^{\circ}$ C
Initial time	3 min
Ramp Rate	30 $^{\circ}$ C/min
Final temp.	200 $^{\circ}$ C
Final time	5 min
Ramp Rate	40 $^{\circ}$ C/min
Bake-out temp.	240 $^{\circ}$ 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 μ m

Table 2. The recoveries from seawater, sediment and organism (*T. clavigera*) samples spiked with phenyltin compounds corresponding to 0.5 μ g Sn

Matrix	Recovery (%)		
	TPhT	DPhT	MPhT
Seawater	93 \pm 7	92 \pm 9	63 \pm 10
Sediment	87 \pm 3	87 \pm 5	55 \pm 8
<i>T. clavigera</i>	89 \pm 5	88 \pm 4	61 \pm 9

* mean value of five determinations \pm S.E.

Table 3. Detection limits of phenyltin compounds for each of the seawater, sediment and organism (*T. clavigera*) samples

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

을 가한 후 각 시료의 분석방법에 따라 회수율을 측정 한 결과는 Table 2와 같다. TPhT와 DPhT에 대해서는 87~93 %의 회수율을 보이나, MPhT는 55~63 %의 낮은 회수율을 보였다. TPhT와 DPhT는 MPhT보다 상대적으로 강한 친유성으로 n-hexane에 쉽게 추출되나 MPhT는 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 3과 같다.

지질함량의 분석

지질은 생물체 분석시 나머지 20 ml의 유기용매층을 미리 무게를 단 알루미늄 호일에 넣은 후 공기 중에서 48 시간 건조시킨 후 전후 무게차를 측정하여 지질함량을 계산한다.

결과 및 고찰

해수에서의 PhT화합물의 오염

수중으로 방출된 PhT화합물은 광분해 및 생물학적 분해 등으로 짧은 반감기를 가지며 해수 중으로 확산되어 희석되고 또한 퇴적물 또는 생물체에 쉽게 흡착되므로 매우 낮은 농도가 분포할 것으로 예상된다.

제주항과 성산항의 해수중의 PhT화합물의 조사시기에 따른 각 지점의 농도는 Table 4, 5와 같다. 제주항의 경우 항내에서는 TPhT, DPhT의 농도는 각각 N.D. (불검출)~9.6 ng/l (평균 1.9 ng/l), N.D.~7.1 ng/l (평균 0.6 ng/l)의 범위였고, MPhT는 N.D. 였으며, 항외에서 PhT 화합물은 모두 N.D.를 보였다. 이는 방오도료제로 함께 사용되는 TBT와 이의 분해산물인 디부틸주석 (dibutyltin, DBT), 모노

제주항과 성산항내 페닐주석화합물의 오염

Table 4. Concentrations of phenyltin compounds in seawater 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 5. Concentrations of phenyltin compounds in seawater 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 (Mean)	N.D.~20.9 (5.0)	0.5~18.9 (6.7)	N.D.	N.D.~4.6 (1.6)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

N.D. : not detected

부틸주석 (monobutyltin, MBT)의 항내에서 각 농도 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)에 비해 매우 낮음을 알 수 있었으며, 또한 지점별로 이들 화합물의 오염 및 거동은 부틸주석(BT) 화합물과는 달리 아무런 경향을 보이지 않았다 (Kam et al., 1999). 조사시기에 따라 항내의 오염현황을 살펴 보면, 3, 6, 8월에 TPhT는 각각 N.D.~3.5 ng/l (평균 0.9 ng/l), N.D.~6.0 ng/l (평균 3.3 ng/l), N.D.~9.6 ng/l (평균 1.4 ng/l), DPhT는 각각 N.D., N.D.~2.2 ng/l (평균 0.4 ng/l), N.D.~7.1 ng/l (평균 1.5 ng/l)으로 조사시기에 따라 각 화합물의 농도는 크게 차이를 알 수 있었다.

성산항의 경우 항내에서는 TPhT, DPhT의 농도는 각각 N.D.~20.9 ng/l (평균 2.4 ng/l), N.D.~18.9 ng/l (평균 2.3 ng/l)의 범위였고, MPhT는 N.D.였으며, 항외에서 TPhT, DPhT, MPhT의 농도는 각각 N.D.~7.8 ng/l (평균 1.5 ng/l), N.D.~7.5 ng/l (평균 2.0 ng/l), N.D.로 제주항과는 달리 항내와 항외에서 이들 화합물은 비슷한 농도로 오염되어 있음을 알 수 있었다. 항내의 이들 화합물의 농도를 BT 화합물 [TBT (0.4~17.4 ng/l, 평균 4.4 ng/l), DBT (N.D.~16.0 ng/l, 평균 3.6 ng/l), MBT (1.9~23.0 ng/l, 평균 8.5 ng/l)] (감 등, 2000)과 비교하면 미량 검출됨을 알 수 있었다. 조사시기에 따라 항내의 오염현황을 살펴 보면 3, 6, 8월에 TPhT는 각각 N.D.~20.9 ng/l (평균 5.3 ng/l), N.D.~4.6 ng/l (평균 1.8 ng/l), N.D., DPhT는 각각 0.5~18.9 ng/l (평균 6.8 ng/l), N.D., N.D.로 각 화합물의 농도는 조사시기에 따라 크게 달랐으며, 즉, 3월에 TPhT와 DPhT는 비교적 높은 농도를 보였으나 6, 8월에는 미량 검출되거나 N.D.를 보였다. 지점별 농도변화를 살펴 보면 3월에 C 지역에서 TPhT와 DPhT는 각각 5.5~20.9 ng/l (평균 14.7 ng/l), 4.8~18.9 ng/l (평균 13.2 ng/l)로 타 지역에서보다 매우 높은 농도로 검출되었으나, 6, 8월에서는 미량이거나 검출되지 않았다.

PhT 화합물이 BT 화합물에 비해 미량 검출되고, 조사시기에 따라 해수중에서 이들 화합물의 농도가 크게 달라지는 것은 해수 유동에 의한 확산외에 이들

화합물의 친유성 또는 해수중에서의 광분해, 생물학적 분해에 의한 불안정성에 의한 것으로 사료되며, 이 결과는 타 연구자의 결과 (Shim, 1996; 홍, 1996)와 일치하였다. 실질적으로 TBT와 TPhT의 옥탄올-물 분배계수(octanol-to-water partition coefficient, log Kow)는 각각 3.3과 4.1 (Maguire et al. 1983; Thompson et al. 1985)으로 TPhT가 TBT보다 높은 친유성을 지니며, TPhT는 실온의 광투과 조건하에서 TBT에 비해 매우 불안정한 것으로 보고되었다 (Carichia et al., 1994). 결과적으로 PhT화합물의 환경내 거동에 대한 복잡성은 이들 물질의 모니터링 연구에서 각 화합물의 정량분석이 요구된다.

퇴적물에서의 PhT화합물의 오염

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 et al., 1986) 퇴적물중의 유기주석화합물의 농도는 조석과 측정시기에 따라 변화가 적고 퇴적물에 따라 수주에서 수년간의 정보를 제공하므로 한 해역의 오염의 정도를 파악하기 위해서는 상대적으로 보편적이면서 일시적이 아닌 종합적인 오염의 정도를 파악하는 퇴적물중의 유기주석화합물의 농도를 조사하는 것이 바람직하다 (심 등, 1996).

제주항과 성산항내 퇴적물중의 PhT화합물의 조사시기에 따른 각 지점의 농도는 Table 6, 7과 같다. 제주항의 경우 TPhT, DPhT, MPhT의 농도는 각각 N.D.~23.4 ng/l (평균 1.3 ng/l), N.D.~8.2 ng/l (평균 0.9 ng/l), N.D. 이고, 성산항에서는 각각 N.D.~13.2 ng/l (평균 1.8 ng/l), N.D.~12.2 ng/l (평균 1.1 ng/l), N.D.를 나타내었다. 이를 BT 화합물의 제주항에서의 농도 [TBT (19~152 ng/l (평균 67 ng/l), DBT (29~251 ng/l (평균 108 ng/l), MBT (6~57 ng/l (평균 24 ng/l))] (Kam et al., 1999) 및 성산항에서의 농도 [TBT (7~245 ng/l (평균 61 ng/l), DBT (2~34 ng/l (평균 8 ng/l), MBT (19~296 ng/l (평균 72 ng/l))] (감

제주항과 성산항내 페닐주석화합물의 오염

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

Station NO.	March			June			August		
	TPhT	DPhT	MPhT	TPhT	DPhT	MPhT	TPhT	DPhT	MPhT
1	23.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2	13.7	N.D.	N.D.	10.1	5.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	7.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	6.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	8.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	3.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	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.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
10	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
11	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
12	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Range (Mean)	N.D.~23.4 (3.1)	N.D.	N.D.	N.D.~10.1 (0.6)	N.D.~8.2 (2.6)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

N.D. : not detected.

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

Station NO.	March			June			August		
	TPhT	DPhT	MPhT	TPhT	DPhT	MPhT	TPhT	DPhT	MPhT
A-1	N.D.	5.8	N.D.	3.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
A-2	N.D.	4.7	N.D.	4.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
A-3	N.D.	N.D.	N.D.	2.5	3.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
A-4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
A-5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
A-6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
B-1	N.D.	4.8	N.D.	2.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
B-2	6.5	7.2	N.D.	3.2	4.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
B-3	9.8	N.D.	N.D.	3.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
B-4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
B-5	5.3	4.2	N.D.	3.8	3.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C-1	13.2	12.2	N.D.	5.9	2.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C-2	11.3	4.8	N.D.	3.2	3.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C-3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C-4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Range (Mean)	N.D.~13.2 (3.1)	N.D.~12.2 (2.9)	N.D.	N.D.~5.9 (2.2)	N.D.~4.2 (1.1)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

N.D. : not detected

등, 2000)와 비교하여 볼 때 대부분 지점에서 N.D. 혹은 미량 검출됨을 알 수 있었으며, 또한 조사시기 별, 지점별로 각 화합물에 대해 뚜렷한 경향을 보이지 않았다. 이 결과는 옥포만의 퇴적물에서 TBT,

DBT, MBT가 각각 5~2650 ng/l (평균 484 ng/l), N.D.~307 ng/l (평균 76 ng/l), N.D.~309 ng/l (평균 73 ng/l)의 농도로 검출되었으나 PhT는 검출한계 이하였다는 홍 (1996)의 보고, 진해만의

퇴적물에서 TBT, DBT, MBT가 각각 4~382 ng/l (평균 60 ng/l), 10~573 ng/l (평균 77 ng/l), 4~740 ng/l (평균 121 ng/l)로 검출되었으나, PhT 화합물은 조사지점의 2/3에서 N.D. 였고, TPhT와 DPhT의 농도는 TBT와 DBT의 1/20 정도 농도로 검출되었다는 Shim (1996)의 보고와 유사하다. 해양 환경에서 유기주석 화합물의 연구시 BT 화합물의 존재 및 거동에 대해서는 많은 연구가 수행되었지만 PhT 화합물에 대해서는 거의 연구가 수행되지 않은 상태로 (Fent and Hunn, 1991). 해양 환경에서 유기

주석 화합물의 연구 수행시 PhT 화합물에 대한 연구도 수행되어야 할 것이다.

생물체에서의 PhT 화합물의 오염

제주항, 성산항에서의 대수리 (*T. clavigera*), 군부 (*L. japonica*), 큰배말 (*C. nigrolineata*)의 조사시기에 따른 PhT 화합물의 체내중의 농도는 각각 Fig. 2, 3과 같다. 제주항, 성산항에서 MPhT는 해수, 퇴적물에서와 같이 검출되지 않았다. 각 생물체에서 TPhT,

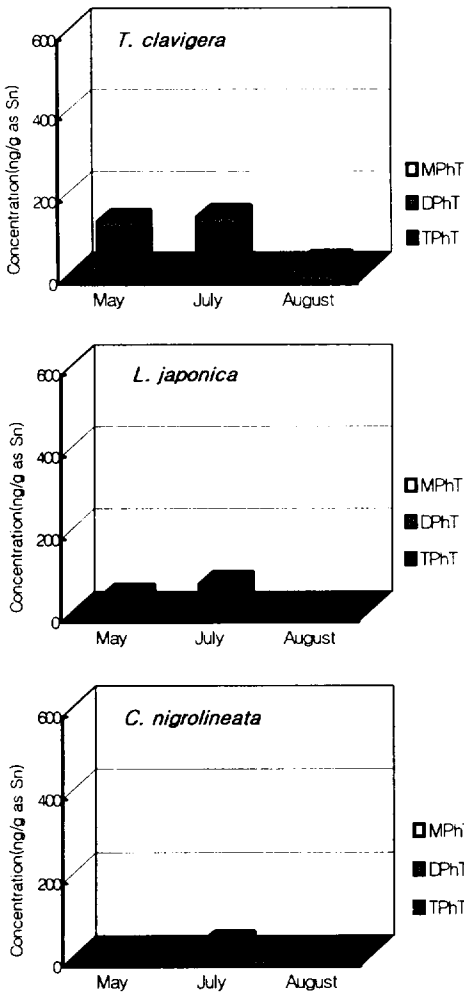


Fig. 2. Concentrations of phenyltin compounds in organisms in Cheju Harbor.

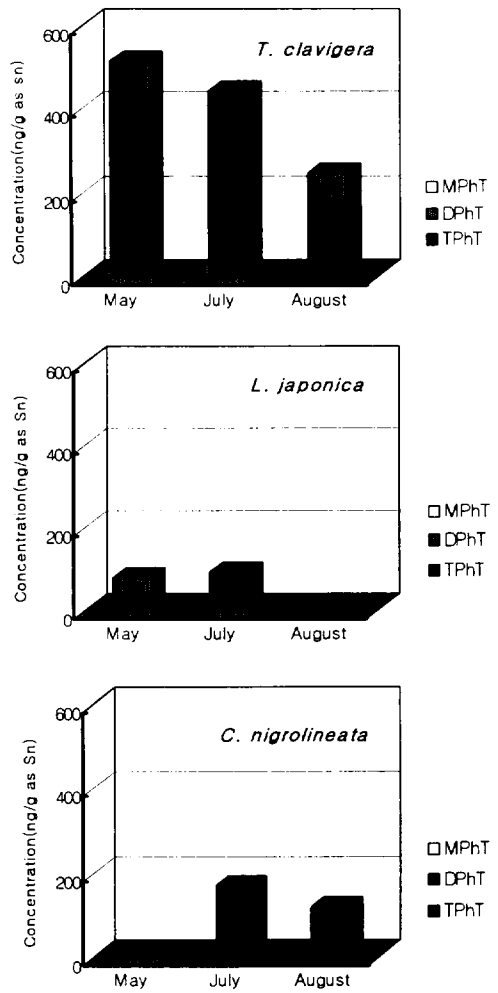


Fig. 3. Concentrations of phenyltin compounds in organisms in Songsan Harbor.

DPhT 및 총 PhT의 농도를 살펴보면, 제주항에서는 대수리의 경우 각각 30~123 ng/g (평균 88 ng/g), N.D.~18 ng/g (평균 12 ng/g), 30~140 ng/g (평균 100 ng/g), 군부에서는 각각 N.D.~63 ng/g (평균 32 ng/g), N.D.~10 ng/g (평균 6 ng/g), N.D.~72 ng/g (평균 38 ng/g), 큰배말에서는 각각 N.D.~26 ng/g (평균 16 ng/g), N.D.~8 ng/g (평균 3 ng/g), N. D.~34 ng/g (평균 18 ng/g), 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 N.D.~94 ng/g (평균 47 ng/g), ND~36 ng/g (평균 12 ng/g), N.D.~94 ng/g (평균 59 ng/g), 큰배말의 경우 각각 N.D.~126 ng/g (평균 83 ng/g), N.D.~47 ng/g (평균 16 ng/g), N.D.~173 ng/g (평균 98 ng/g)로, 대수리에서 TPhT, DPhT 및 총 PhT의 평균농도는 다른 생물(군부, 큰배말)에 비해 각각 2.8~7.3배, 2.0~4.8배, 2.6~6.8배, 그리고 성산항에서 대수리중의 각 농도는 제주항에서보다 각각 3.9배, 4.8배, 4.0배 높게 검출됨을 알 수 있었다.

본 조사지역의 대수리중 PhT화합물의 농도 [TPhT 30~449 ng/g (평균 222 ng/g), DPhT N.D.~69 ng/g (평균 34 ng/g)]를 타 지역과 비교하여 보면, 옥포만에서의 TPhT 49~269 ng/g (평균 141 ng/g), DPhT 22~54 ng/g (평균 41 ng/g) (홍, 1996) 보다는 높은 농도를, 진해만에서의 TPhT 46~785 ng/g (평균 319 ng/g) (Shim, 1996) 보다는 매우 낮았다.

제주항과 성산항에서의 생물중 총 PhT에 대한

TPhT, DPhT의 비율 Fig. 4에 나타내었다. 제주항의 경우 TPhT, DPhT의 비가 대수리에서는 각각 86~100 % (평균 91 %), 0~14 % (평균 9 %), 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.

대부분의 독성오염물질은 지방성분에 잘 녹는 성질 때문에 생물농축 (bioconcentration)이 일어나므로 농축경향과 관련이 있을 것으로 사료되는 지질함량을 측정하여 이것과 대수리중의 TPhT 농도와의 상관성을 검토하였다 (Fig. 5). 그림에서 보여지는 바와 같이 지질함량과 TPhT 농도와의 상관성을 보이지 않았는데, 이는 진해만에서 생물종과 TBT, TPhT의 농도사이에서는 상관성이 없다는 Shim (1996)의 보고와 일치하며, 일본 Suruga Bay에서의 조사 연구 (Takahashi et al., 1997)에서도 동일한 결과가 얻어졌다. 유기독성물질이 얼마나 지질에 축적될 수 있는가를 옥탄올-물 분배계수 (log K_{ow})로 나타내는데, TBT와 TPhT는 각각 3.3과 4.1로써 (Thompson et al., 1985) 물에 비해 친유성을 띠는 지질층에 약 천 배이상, 만배이상 농축될 수 있음을 나타내고 있다. 그러나 실제 현장에서 관측되는 TBT와 TPhT는 생물에 따라 다소 차이는 있지만 약 수천에서 수백만의 값을 갖는다고 알려져 있다 (Thompson et al., 1985). 즉, 유기주석화합물의 농축이 단순한 옥탄올-물 분배

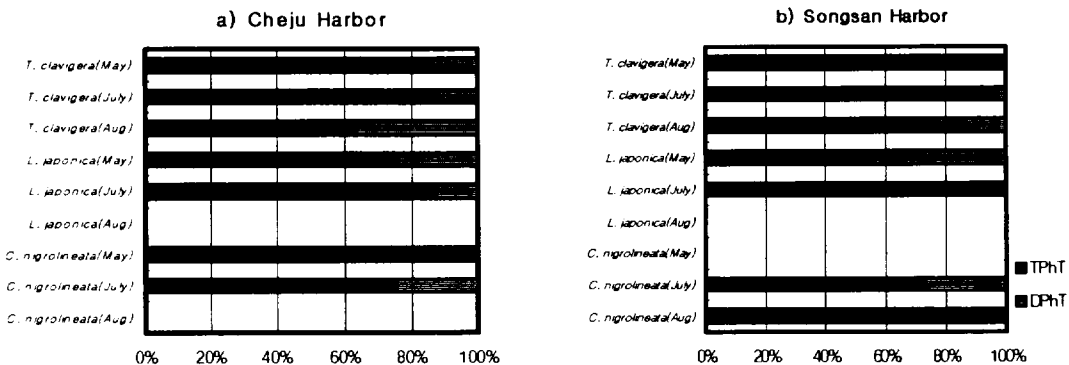


Fig. 4. Each mean concentration ratio of TPhT and DPhT to total phenyltin compounds in organisms.

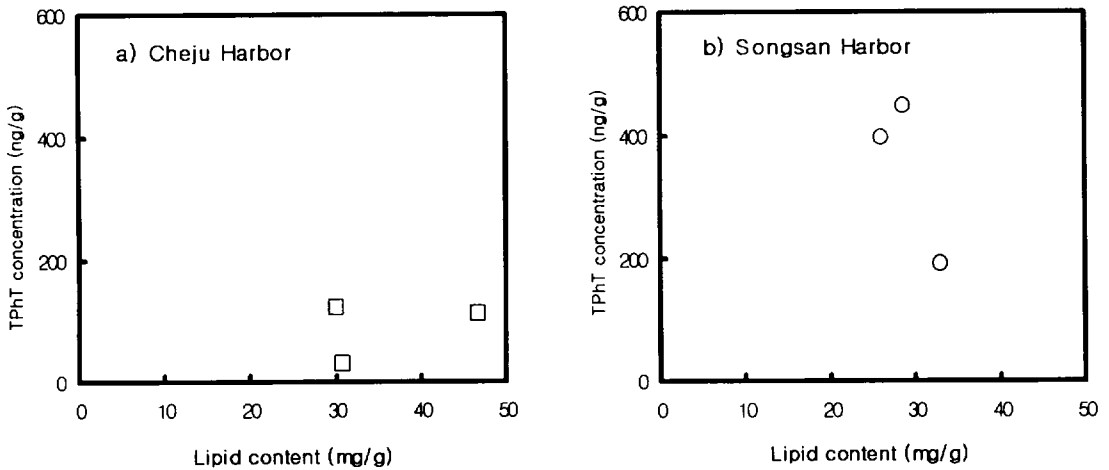


Fig. 5. Relationships between lipid content and TPhT concentrations in *T. clavigera* inside Cheju Harbor(a) and Songsan Harbor(b).

계수에 의해서만 설명될 수 없음을 나타내며, 생물체 내의 다른 물질과 결합, 신진대사 및 기타 생물의 정화작용 등 복잡한 기전이 관계하는 것으로 사료된다.

결론

제주항. 성산항내에서 선박 등의 방오도료제인 TBT와 함께 사용되는 TPhT와 이의 분해산물인 DPhT, MPhT 등 PhT 화합물의 오염현황을 선박의 정박위치로부터 여러 지점의 해수 및 퇴적물을 1998년 3. 6. 8월의 3회에 걸쳐, 또한 항내의 조간대에 서식하는 대수리, 군부 및 큰배말 등 생물을 1998년 5. 7. 8월의 3회에 걸쳐 채취하여 각 시료에 대해 살펴보았다.

해수중의 TPhT, DPhT 및 MPhT의 농도는 각각 N.D.~20.9 ng/l (평균 2.2 ng/l), N.D.~18.9 ng/l (평균 1.6 ng/l), N.D., 퇴적물중의 농도는 각각 N.D.~23.4 ng/g (평균 1.6 ng/g), N.D.~12.2 ng/g (평균 1.1 ng/g), N.D.로, 해수, 퇴적물에서 PhT 화합물은 BT 화합물과는 달리 대부분 지점에서 N.D. 혹은 미량 검출되었으며, 조사시기에 따라 큰 차이를 보였으며, 또한 항별, 지점별로 PhT 화합물의 농도, 거동에 대해 뚜렷한 경향을 나타내지 않았다.

생물체 시료에서는 MPhT는 해수, 생물에서와 마찬가지로

가지로 N.D. 이었고, TPhT, DPhT 및 총 PhT의 농도는 대수리의 경우 각각 30~449 ng/g (평균 222 ng/g), N.D.~69 ng/g (평균 34 ng/g), 30~518 ng/g (평균 251 ng/g), 군부의 경우 각각 N.D.~94 ng/g (평균 39 ng/g), N.D.~36 ng/g (평균 9 ng/g), N.D.~94 ng/g (평균 49 ng/g), 큰배말의 경우 각각 N.D.~126 ng/g (평균 49 ng/g), N.D.~47 ng/g (평균 9 ng/g), N.D.~173 ng/g (평균 38 ng/g)의 범위로 해수, 퇴적물과는 달리 생물체에서는 PhT 화합물이 고농도로 검출되었으며, 생물체에서 검출된 PhT 화합물은 대부분 TPhT였다. 각 항에서 대수리의 각 화합물의 평균 농도는 다른 생물 (군부, 큰배말)에 비해 각각 2.8~7.3배, 2.0~4.8배, 2.6~6.8배, 그리고 성산항에서 대수리의 각 화합물의 평균 농도는 제주항에서 보다 각각 3.9배, 4.8배, 4.0배 높게 검출되었다.

대수리중 TPhT의 체내 농도와 지질함량과의 관계에서 상관성을 보이지 않았는데, 앞으로 이에 대한 지속적인 모니터링을 통한 체계적인 연구가 필요하다고 사료된다.

참고문헌

Aminin, D., I. Agafonova, W.J. Shim, J.R. Oh, S.H.

- Kahng and S.H. Lee, 1998. Marine ecotoxicological bioassay of organotins in sea urchin cells. Proceedings of the KOSMEE Spring Annual Meeting, pp. 27~31.
- Avery, S.V., G.A. and Gadd, G.M., 1993. Biosorption of tributyltin and other organotin compounds by cyanobacteria and microalgae. Appl. Microbiol. Biotech., 39, 812~817
- 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.
- Carichia, A.H., S. Chiavarini, C. Cremisini, R. Morabito and T. Scerbo, 1994. Influence of storage conditions on the determination of organotin in mussels. Anal. Chim. Acta, 286, 329~334.
- 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., 1152~1154.
- de Mora, S.J., 1996. The tributyltin debate: ocean transportation versus seafood harvesting. In: Tributyltin: case study of an environmental contaminant. de Mora, S.J. (ed.), Cambridge University Press, UK, 1~20.
- Fent, K. and J. Hunn, 1991. Phenyltins in water, sediment, and biota of freshwater marinas. Environ. Sci. Technol., 25(5), 956~963.
- Hongxia, L., H. Guolan and D. Shugui, 1998. Toxicity and accumulation of tributyltin Chloride on *Tilapia*. Appl. Organomet. Chem., 12, 109~119.
- Horiguchi, 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, 17, 81~100.
- Horiguchi, T., M. Shimizu, 1992. Effects on aquatic organisms, mainly on molluscs. In: Organotin pollution and its effects on aquatic organisms. Satori, Y. and M. Shimizu (eds.), Koseisha-Koseikaku, Tokyo, pp. 99~135.
- Kam, S.K., L.S. An, E.I. Cho and K.S. Choi, 1999. Contamination and bioaccumulation of butyltin compounds inside Cheju Harbor of Cheju Island, Korea. The East China Sea, 2, 125~144.
- 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.
- Nudelman, M.A., C. Carro and N.S. Nudelman, 1998. Effects of tin(IV) chloride and of organotin compounds on aquatic microorganisms. Appl. Organomet. Chem., 12, 67~75.
- Shiraishi, H. and M. Soma, 1992. Triphenyltin compounds in mussels in Tokyo Bay after restriction of use in Japan. Chemosphere, 24, 1103~1109.
- Shim, W.J., 1996. Contamination and bioaccumulation of tributyltin and triphenyltin compounds in the Chinhae Bay System, Korea. MS Thesis, Seoul national University, Seoul, Korea, 90 pp.
- Soderquist, C.J. and D.G. Crosby, 1980. Degradation of triphenyltin hydroxide and its degradation products in water. Anal. Chem., 50, 1435~1439.
- 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.
- 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.
- 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.
- 감상규·안이선·조은일. 2000. 제주도 성산항내 부틸주석 화합물의 분포와 생물농축. 한국환경과학회지. 투고중.
- 심재형·오재룡·강성현·심원준·홍상희, 1996. TBT 오염실태 조사 및 대책 수립 연구. 서울대학교 제 1차년도 연차보고서, 농림수산부, 121 pp.
- 오재룡·강성현·심원준·홍상희, 1995. 동아시아 지역의 해양오염 관리기준 연구 (I). 한국해양연구소 보고서, BSPN 00273-857-4, 170 pp.
- 이수형·조현서·최광식·이강용, 1997. 유류 및 유독물질 오염이 수산자원에 미치는 영향에 관한 연구 (III). 한국해양연구소 보고서 BSPE 97609-00-1077-4, 과학기술처, 411 pp.
- 홍상희, 1996. 옥포만내 유기주석화합물의 분포와 해양 무척추동물 중의 생물농축. 석사학위논문, 이화여자대학교, 68 pp.