

안이선*, 고병철, 조은일, 최광식¹, 감상규
 제주대학교 환경공학과, ¹제주대학교 증식학과

1. 서론

수산분야에 있어서 유기주석화합물은 방오도료로서 선박, 해양구조물, 연안 해역의 어업생산현장에서 어장에 사용되는 양식 관련시설과 정치망 어구등 대형의 어망등에도 사용되는데, 해수 중에서 수화에 의해 서서히 용출되면서 수중 생물의 부착을 억제한다. 방오도료에서 분리되어 나오는 유기주석화합물은 부착성생물 뿐만 아니라 확산을 통해 비표적 생물(non-targeting organism)에 악영향을 미치게 되어 생물 부착 억제효과 이외에 생태계에 인위적인 변화를 초래하게 된다. 따라서 유기주석화합물의 사용으로 인한 환경오염문제에 대해 국내외적으로 활발한 연구가 수행되고 있다.

제주도 연안은 각종 어·패류의 산란, 서식장 및 생육장으로서 좋은 환경조건을 갖추고 있으나 최근 한국해양연구소의 보고¹⁾에 의하면 제주도 항내에서 환경오염의 징후가 나타나는 등 이에 대한 대책으로서 유기주석화합물에 대한 조사가 시급한 실정이다.

이 연구는 유기주석화합물의 영향에 대한 기초연구의 일환으로 선박의 출입이 빈번한 제주도 성산항 내의 유기주석화합물의 분포, 거동 및 생물에 미치는 영향을 파악코자 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.

2. 재료 및 방법

시료채취는 해수 및 퇴적물은 1998년 3, 6, 8월 3회에 걸쳐 채취하였고, 생물체시료는 항내의 조간대 상부에 서식하는 일정한 연령의 대수리(*Thais clavigera*), 군부(*Liolophura japonica*), 큰배말(*Cellana nigrolineata*)을 1998년 5, 6, 8월 3회에 걸쳐 채취하였다.

분석은 해수를 유리분액깔대기에 담은 후 염산으로 pH 2가 되도록 하고, tetrabutyltin($0.02 \mu\text{g}$)을 넣어 0.05 % tropolone-hexane 으로 추출한 후 유기 용매 층을 2 ml로 농축시킨 후 여기에 2 M hexylmagnesium bromide $250 \mu\text{l}$ 넣고 15초간 vortex로 섞은 후 방치, 0.4 N 황산을 4 ml 첨가하여 반응을 종료시키고 4000 rpm에서 원심 분리한 후 유기용매 층을 2 g activated florisil column을 통과시킨 후 질소가스로 완전히 날려보낸 후 $200 \mu\text{l}$ 의 hexane을 가하여 GC-FPD로 분석하였다.

퇴적물은 $5 \pm 0.01 \text{ g}$ 을 원심분리관에 취하여 1:1 염산을 10 ml 넣어 30분간 방치

후 유기용매를 넣어 진탕기를 사용하여 해수와 동일한 방법으로 추출하였고, 생물체는 패각을 제거한 후 균질화 한 후 동결 건조하여 50 ml 원심분리관에 1 ± 0.01 g씩 담아 0.05 % tropolone-hexane 30 ml를 넣는 것 이외에는 퇴적물의 분석과정과 동일하게 수행한다.

유기탄소는 건조한 퇴적물을 잘게 부순 후 1N 염산을 첨가하고 dry oven(60°C)에서 완전히 말린 후, CHN 분석기(Leco Model CHN-900)를 이용하여 측정하였고, 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 계산하였다.

임포섹스의 측정은 채집된 대수리의 각장을 0.1 mm 범위까지 썬 후, 대수리의 암, 수를 현미경을 이용 생식세포의 관찰을 통하여 구분하였고, penis의 길이는 컴퓨터 이미지 분석 기법을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

유기주석화합물의 분석법은 표준화된 것이 없으며, 유기용매의 종류, 추출법, 유도체화, 분석기기 등 여러면에서 분석방법에 따라 큰 차이를 보인다. 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 $0.5 \mu\text{g}$ Sn에 해당되는 표준물질을 가한 후 각시료의 분석방법에 따라 회수율을 측정한 결과는 Table 1과 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. 회수율 검정 및 분석과정중의 편차를 보정하기 위한 내부표준물질인 TeBT의 회수율은 해수에서는 97 %, 생물시료에서는 93 %, 퇴적물에서는 85 %를 보였다.

Table 1. The recoveries from seawater, sediment and biota (*T. clavigera*) samples spiked with organotin compounds corresponding to $0.5 \mu\text{g}$ Sn

Materix	Recovery* (%)					
	TBT	DBT	MBT	TPhT	DPhT	MPhT
Seawater	99±5	97±4	71±5	93±7	92±9	63±10
Sediment	98±5	97±4	60±11	87±3	87±5	55±8
<i>T. clavigera</i>	98±5	97±5	62±9	89±5	88±4	61±5

* n = 5

해수 중 각 화합물의 조사시기에 따른 농도를 살펴보면, 조사시기에 따라 BT(butyltin) 화합물의 분포가 상당한 차이를 보였으며, 평균농도로 비교하면 TBT, DBT, MBT 모두 3월에 가장 높았으며, DBT는 6월에 가장 낮았고, MBT는 8월에 가장 낮게 분포하고 있었다. 또한 조사시기에 관계없이 총BT화합물중 MBT가 약 50%이상으로 가장 높았으며, DBT가 가장 낮게 분포하고 있었다. PhT(phenyltin)화합물은 검출되지 않거나 미량의 농도가 분포함을 알 수 있었는데, 이는 PhT화합물의 친유성 또는 해수중에서의 불안정성에 의한 분해 때문인 것으로 사료된다. TBT와 DBT, TBT와 MBT, 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 높은 상관관계를 보였는데, 이와 같은 높은 상관관계수는 DBT와 MBT가 TBT의 분해산물임을 말해주고 있으며, TBT의 분해이외에 다른 DBT와 MBT 유입원은 무시할만한 것으로 사료된다. 또한 총BT와 TBT간의 상관관계를 구해보면 3, 6, 8월 각각 0.96, 0.86, 0.94으로 역시 높은 상관관계를 나타내었다.

퇴적물에서의 유기주석화합물의 분포는 조사기간동안 MBT는 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 농도분포를 나타내었다. BT화합물의 총 농도에 대한 TBT와 DBT의 농도의 비는 조사시기에 관계없이 TBT가 대부분 분포하고 있음을 알 수 있었다. PhT화합물은 BT화합물과는 달리 대부분 지역에서 검출한계이고 일부 조사지점에서 미량 검출되었다. TBT와 DBT의 상관관계수는 0.82~0.90(평균 0.85)으로 높은 상관관계를 보였으며 총BT에 대한 TBT의 상관관계도 0.94, 0.99, 0.99로 높은 상관성을 나타내었다. 유기탄소 함량과는 낮은 상관관계를 나타내었는데 이는 다른 소수성의 오염물질과 달리 퇴적물중의 유기주석화합물의 분포는 퇴적물내의 유기물의 함량에 의해 크게 영향을 받지 않음을 알 수 있다.

생물체 중 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, 대체적으로 8월에 TBT, DBT, MBT 및 총BT의 농도가 가장 높았다. 생물중의 총BT화합물에 대한 TBT, DBT, MBT의 비는 대수리 및 군부에서는 TBT와

DBT가 비슷한 비율로 분포하였으나 큰배말에서는 DBT가 TBT보다 높은 비율로 검출되었다. MPhT는 검출되지 않았으며, BT화합물과는 달리 TPhT, DPhT 및 총PhT는 생물중에 관계없이 7월에 가장 높게 검출되었다. 생물중 총PhT화합물에 대한 TPhT, DPhT의 비를 살펴보면 TPhT가 대부분 검출되었다. TBT, DBT, MBT에 대한 BCF는 각각 35,430~62,830, 38,540~97,800, 6,030~16,710의 범위를 보였다.

유기주석화합물에 의하여 유도되는 임포섹스에 대해서는 심각한 수준의 임포섹스 현상이 성산항 모두에서 관찰되었다. 신복죽강의 고동류에서 나타나는 임포섹스는 방오도료로부터 방출되는 유기주석화합물의 오염정도를 반영한다고 제안되어져²⁻⁷⁾ 왔는데(Gibbe, 1991; Stewart, 1992; Stroben, 1992; Wilson, 1993; Curtis, 1994; Evans, 1994; Horiguchi, 등 1994), 임포섹스의 발현율은 100 %였으며 임포섹스정도를 나타내는 RPLI와 RPSI는 각각 79.7 %, 58.1 %로 높게 나타났다.

4. 결 론

해수중의 유기주석화합물은 광분해 또는 생물분해 등으로 탈부틸화가 쉽게 일어나 조사시기에 따라 BT화합물의 분포농도가 달랐다. 조사시기에 관계없이 MBT가 대부분 검출되었고, PhT화합물은 검출되지 않거나 미량의 농도가 검출되었다. 해수중 항내의 평균농도는 항외보다 TBT, DBT, MBT 및 총BT는 각각 2.1배, 2.6배, 2.2배, 2.3배 높은 농도로 분포하였는데, 이는 선박의 활동과 해류 등과 같은 물리적 요인 때문인 것으로 사료된다.

퇴적물에서의 BT화합물의 농도는 해수와는 달리 조사시기에 관계없이 비슷하였고, 각 화합물의 농도는 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.

유기탄소함량과 TBT농도분포와의 관계에서 매우 낮은 상관성은 퇴적물중의 유기주석화합물의 농도분포는 유기물함량에 영향을 받지 않음을 알 수 있었다.

대수리와 군부에서는 TBT와 DBT가 비슷한 비율로 검출되었으나, 큰배말에서는 DBT가 TBT보다 높게 검출되었다. PhT화합물은 해수와 퇴적물에서와는 달리 생물중에 높은 농도로 검출되었고, 이는 7월에 가장 높게 검출되었으며, 그중 TPhT가 대부분 이었다. 8월중 생물농축계수(BCF)는 TBT, DBT, MBT에 대해 각각 35,430~62,830, 38,540~97,800, 6,030~16,710의 범위를 보였고 큰배말에서 TBT, DBT, MBT가 가장 높았다. 대수리중 유기주석화합물(TBT)의 체내농도와 지질함량과의 관계에서 성산항에서는 상관성이 낮았는데, 앞으로 이에 대한 계속적인 모니터링을 통한 체계적인 연구가 필요할 것으로 사료된다. 대수리에서 유기주석화합물에 의한 임포섹스의 발현율은 성산항 100 %였으며, 임포섹스 정도를 나타내는 지표인 RPLI와 RPSI는 성산항에서는 각각 79.7 %, 50.6 %으로 높게 나타났다.

참고문헌

- Curtis, L.A. 1994. A Decade-Long Perspective on a Bioindicator of Pollution: Imposex in *Ilyanassa obsoleta* on Cape Henlopen, Delaware Bay. *Mar. Environ. Res.*, 38. 291~302.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- Stroben, E. J. Oehlmann and P. Fioroni. 1992. *Hinia reticulata* and *Nucella lapillus*. Comparison of two gastropod tributyltin bioindicators. *Marine Biology*, 114. 289~296.