

## 제주도 성산항내 부틸주석화합물의 분포와 생물체에 미치는 영향

감 상 규 · 안 이 선 · 고 병 철 · 조 은 일 · 이 기 호  
제주대학교 환경공학과  
(2000년 4월 18일 접수)

### Distribution and Effect on Organisms of Butyltin Compounds Inside Songsan Harbor of Cheju Island

Sang-Kyu Kam, Lee-Sun An, Byung-Churl Ko, Eun-Il Cho and Ki-Ho Lee

Dept. of Environmental Engineering, Cheju National University, Cheju 690-756, Korea

(Manuscript received 18 April, 2000)

Butyltin compounds (BTs) in seawater, sediments and organisms (*Thais clavigera*, *Liolophura japonica* and *Cellana nigrolineata*), were quantitatively determined to evaluate their distribution inside Songsan Harbor of Cheju Island. In addition, imposex in *T. clavigera* was used to assess the effect on organisms of BTs. Analysis of the samples collected in seawater, sediments (March, June and August) and organisms (May, July and August) in 1998, confirmed the contamination of BTs in the aquatic environment inside Songsan Harbor. The main BTs species in seawater and sediments was monobutyltin (MBT), tributyltin (TBT), respectively, irrespective of survey time. In organisms, TBT and dibutyltin (DBT) were detected in similar concentrations for *T. clavigera* and *L. japonica*, but for *C. nigrolineata*, DBT concentration was the highest. TBT, the most toxic to aquatic organisms among BTs, was found at concentrations which were sufficient to have a serious effect on the sensitive organisms upon chronic exposure. The relatively high correlations ( $r > 0.83$ ) between BTs indicated that DBT and MBT were mainly degraded from TBT based on antifouling paint and their sources were negligible. The sedimentary organic matters did not have influence on the distribution of BTs in marine environment, and lipid content in *T. clavigera* did not show a correlation with TBT concentrations. The rate of occurrence of imposex in *T. clavigera* was 100 %, and the relative penis length index (RPLI) and the relative penis size index (RPSI) which represent the degree of imposex were 79.7 %, 58.1 %, respectively. Measurement of imposex in *T. clavigera* was expected to be a very helpful tool for preliminary survey of BTs prior to trace analysis of BTs.

Key words : tributyltin, monobutyltin, dibutyltin, seawater, sediment, organism, imposex, Songsan Harbor

#### 1. 서 론

농업과 수산업 등에 다양하게 사용되고 있는 유기주석화합물은 유기금속화합물의 하나로서, 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.<sup>1-3)</sup> 수산분야에 많이 이용되는 유기주석화합물 중 하나인 트리부틸주석 (TBT, tributyltin)은 해수에서 수화에 의해 서서히 용출되며 수중 생물의 부착을 억제하는 뛰어난 부착방지 효과 때문에 방오도료로서 선박, 해양구조물 및 어장에 사용되는 양식 관련시설물과 정치망 어구 등에 사용되고 있다. 또한 모노부틸주석 (MBT, monobutyltin)과 디부틸주석 (DBT, dibutyltin)은 염화 폴리머의 안정제, 실리콘, 폴리우레탄 발포제의 촉매 등으로 사용되고 있다.<sup>4)</sup>

수중으로 용출된 유기주석화합물은 광분해<sup>5,6)</sup>와 생물학적 분해과정<sup>7,8)</sup>을 거쳐 부유물질과 퇴적물 그리고 생물체내로 흡착되거나 축적이 된다.<sup>9,10)</sup> 유기주석화합물 중 TBT가 생물체에 대한 독성이 가장 크고,<sup>11)</sup> 이 화합물이 생물체내에 축적이 되면 굴의 성장 억제와 패각 기형을 일으키고,<sup>12,13)</sup> 치패 (spat)의 성장에 영향을 미치고,<sup>14)</sup> 고둥, 대수리, 소라 등 복족류 (gastropod)의 경우, 암컷에 수컷의 생식기가 생김으로써 불임을 유발하는 임포섹스 (imposex)<sup>15,16)</sup> 등 생물체에 여러 가지 악영향을 나타낸다. 이와 같이 수중 생물체에 대한 높은 독성으로 인해 외국의 경우 TBT는 사용이 제한되거나 금지되고 있으며 굴, 홍합, 가리비, 복족류와 같은 어·패류를 보호하기 위해 프랑스(1982), 영국(1986), 미국(1988), 일본(1990), 스웨덴(1992) 등 선진국에서는 이미 25m보다 작은 선박에 대해서는 TBT의 사용을 금지하고 있으나,<sup>17)</sup> 이러한 제

한에도 불구하고 TBT 뿐만 아니라 이들의 대사산물인 DBT, MBT 등은 아직도 해수나 저질 등에서 수중 생태계에 위험한 수준으로 검출되고 있는 실정이다. 그러나 우리나라의 경우는 아직까지도 TBT에 대한 어떠한 규제도 이루어지고 있지 않으며 연안의 TBT의 오염 현황 파악은 물론 그에 대한 대책수립 역시 절실히 필요한 시점이다.

국내에서 유기주석화합물에 대한 조사는 1990년대부터 국내의 항구, 어항, 조선소 등 선박과 수산양식이 활발한 연안에서 선박으로부터 방출되는 유기주석화합물의 분포와 수산생물에 미치는 영향 등에 관한 연구가 수행되고 있다.<sup>18-21)</sup> 이 결과에 의하면 진해만 등 남해안 여러 곳에서 참굴의 패각기형이 확인된 바 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 TBT오염이 매우 심각한 것을 알 수 있었다.<sup>22)</sup>

따라서 본 연구는 아직까지 청정해역으로 알려진 제주도 해역의 유기주석화합물의 영향에 관한 기초연구의 일환으로 제주도 해역 중에 선박의 출입이 빈번한 성산항 내의 해수, 퇴적물 및 생물체에서 부틸주석화합물(butyltin compounds, BTs)의 분포와 생물체에 미치는 영향인 임포섹스 여부를 조사·검토하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 연구지역 및 실험재료

연구지역은 제주도에서 동쪽에 위치하는 성산항으로 성산반도의 지협을 사이에 두고 북측에 오조리포, 남측에 성산포가 있으며 이들 두 포를 성산항이라 하며 제 2종 지정항만으로 개발되고 있다. 수심은 0.5~11.5m이고 조류는 연안에 병행하여 흐르며 창조류는 북서류로 유속은 3.0KTS이고 낙조류는 남동류로 유속은 2.6KTS이다.<sup>23)</sup>

BTs의 분포와 생물에 미치는 영향을 조사하기 위한 조사지점 (총 19개 지점)은 Fig. 1에 나타내었으며 선박이 정박하고 있는 위치, 방파제 등 항구의 물리적인 환경을 고려하여 항내를 A (6개 지점), B (5개 지점) 그리고 C (4개 지점) 지역으로 나누어 해수와 퇴적물을 조사하였고 항외의 D (4개 지점) 지역에서는 암반만이 존재하는 관계로 해수만을 대상으로 조사하였다.

해수와 퇴적물의 조사는 1998년 3월, 6월 그리고 8월 총 3회 걸쳐 행해졌고, 조사방법으로 해수는 수면 하 30cm 지점에서 5ℓ를 미리 산으로 세척한 폴리카보네이트병에 채수하여 Ice Box에 넣어 실험실로 운반한 다음 분석 전까지 -70℃의 냉동고에 보관하였으며 퇴적물은 Van Veen Grab sampler를 사용하여 채취후 폴리카보네이트병에 담아 해수와 동일하게 처리하였다.

생물체시료는 1998년 5월, 7월 그리고 8월 총 3회에 걸쳐 행해졌고 항 내의 조간대 상부에 서식하는 일정한 연령의 대수리(*Thais clavigera*), 군부(*Liolophura japonica*), 큰배말(*Cellana nigrolineata*)을 채취하였다. 생물체는 항

내의 일부지역에서만 서식하고 있으며 생물량이 충분하지 않아 A지역의 생물체를 모아 분석에 사용하였다. 채집한 생물체는 즉시 Dry Ice Box에 넣어 실험실로 운반한 후, 각각 패각을 제거한 후 유리병에 담아 해수와 동일하게 처리하였다.

실험에 사용된 시약은 표준물질인 MBT, DBT, TBT와 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 HPLC 급을 사용하였다.

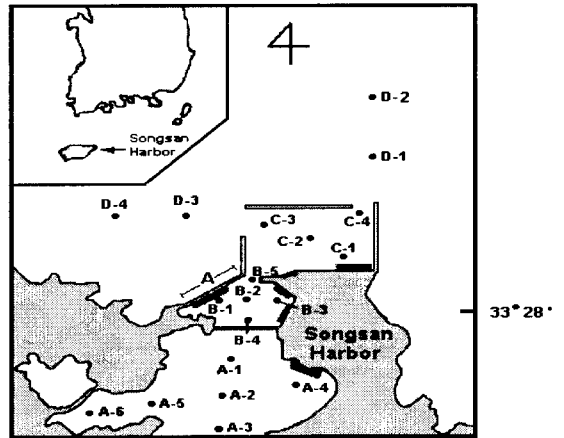


Fig. 1. Location map of sampling stations in Songsan Harbor of Cheju Island for study of butyltin compounds (■ : mooring site).

### 2.2. 분석방법

#### 2.2.1. BTs의 분석

해수는 채수한 총 5ℓ 중 1ℓ를 2ℓ 유리분액칼대기에 담고 염산을 사용하여 pH2가 되도록 한 후, 0.05% tropolone-hexane 20ml를 넣은 뒤 내부표준물질로 TeBT (0.02μg)을 넣었다. 3분간 흔들어 준 후 5분 정도 방치하고 유기용매층을 분리해 냈다. 나머지 해수시료 4ℓ에 대해서도 똑같은 방법으로 추출한 후 유기 용매 층을 회전증발농축기 (Büchi R-124)를 이용하여 2ml로 농축시킨 후 유리시험관에 옮겨 여기에 2 M HMB 250μℓ 넣고 15초간 vortex로 섞은 후 20분간 방치하였다. 그리고 0.4 N 황산을 4ml 첨가하여 반응을 종료시키고 4000rpm에서 원심분리한 후 유기용매층을 5ml hexane 으로 미리 세척한 2g activated florisil column을 통과시켰다. 질소가스를 이용하여 완전히 날려보낸 후 200μℓ의 hexane을 가하여 GC(gas chromatograph, HP 5890 series II)로 분석하였다. 검출기로는 FPD (flame photometric detector)를, 칼럼은 SPB-1 capillary column (30m x 0.25mm i.d. x 0.25μm film thickness)을 사용하였으며, GC의 분석 조건은 Table 1과 같다.

퇴적물은 40℃ 건조기에서 건조시킨 후 5±0.01g을 원심분리관에 취하여 내부표준물질로서 TeBT를 넣은 후

1:1 염산을 10ml 넣어 30분간 방치하였다. 방치가 끝나면 0.05% tropolone이 함유된 hexane을 20ml 넣고, 진탕기 (Chang Shin CS-K)로 3시간동안 진탕 후 4,000rpm에서 10분간 원심분리시킨 후 2ml의 유기용매층을 유리시험관에 옮겨 담았다. 이 후 분석 과정은 해수와 동일하게 수행하였다.

생물체는 패각을 제거한 후 막자사발로 균질화하고 동결 건조시켜 50ml 원심분리관에 1±0.01g씩 담아 추출 과정에서 0.05% tropolone이 함유된 hexane 30ml를 넣는다. 그리고 추출을 하여 4ml를 유리시험관에 취해 2ml로 농축하였다. 이 후 분석 과정은 퇴적물과 동일하게 수행하였다.

회수율 및 검출한계 :

해수, 퇴적물 및 생물체 (대수리)시료에 0.5µg Sn에 해당되는 표준물질은 가한 후 각 시료의 분석방법에 따라 회수율을 측정한다. 회수율은 TBT와 DBT가 시료의 종류에 관계없이 97% 이상의 높은 회수율을 보였으나 MBT에 대해서는 시료의 종류에 따라 다소 차이를 보였으며 60~70%의 낮은 회수율을 나타내었고 이들 회수율에 대한 농도보정은 하지 않았다. 한편 회수율 검정 및 분석과정 중의 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 2와 같다.

각 BTs의 농도는 해수의 경우 ng Sn/l, 퇴적물 및 생물체의 경우 ng Sn/g.dry wt. 로 나타내었다.

Table 1. GC condition for analysis of butyltin compounds

Carrier gas	He (99.9999 %)
Detector flow rate	100 cm <sup>3</sup> /min for air
	170 cm <sup>3</sup> /min for H <sub>2</sub>
Injection Volume	2 µl
Injection mode	splitless
Column head pressure	25 psi
Injector temp.	225 °C
Detector temp.	250 °C
Oven temp.	
Initial temp.	50 °C
Initial time	3 min
Ramp Rate	30 °C/min
Final temp.	200 °C
Final time	5 min
Ramp Rate	40 °C/min
Bake-out temp.	240 °C
Bake-out time	15 min

Table 2. Detection limits of butyltin compounds for each of the seawater, sediment and organism (*T. clavigera*) samples

Sample	Detection limit		
	TBT <sup>1)</sup>	DBT <sup>2)</sup>	MBT <sup>3)</sup>
Seawater (ng Sn/l)	0.1	0.1	0.4
Sediment (ng Sn/g.dry wt.)	0.5	0.5	1.0
<i>T. clavigera</i> (ng Sn/g.dry wt.)	0.5	0.5	1.0

1) tributyltin 2) dibutyltin 3) monobutyltin

2.2.2. 퇴적물중 유기탄소의 측정

건조한 퇴적물을 막자사발을 이용하여 잘게 부순 후, 탄산염을 제거하기 위해 1N 염산을 첨가하고 60°C의 건조기에서 완전히 말린 후 CHN 분석기 (Leco CHN-900)을 이용하여 측정하였다.

2.2.3. 생물체중 지질함량의 측정

생물체 내의 지질측정은 생물질 분석 시 나머지 20ml의 유기용매 층을 미리 무게가 측정된 알루미늄 호일에 넣어 공기 중에서 48시간 건조시킨 후 전후 무게 차를 측정하여 지질함량으로 계산하였다.

2.2.4. 임포섹스의 측정

임포섹스 측정을 위해 채집된 대수리의 각장을 버니어 캘리퍼스를 이용하여 0.1mm범위까지 썬 후, 패각을 분쇄하여 육질을 분리하였다. 대수리의 암, 수 구분은 이들의 조직 슬라이드를 작성하여 현미경으로 생식세포의 관찰을 통하여 구분하였다. 대수리 penis의 길이는 컴퓨터 이미지 분석 기법을 이용하여 측정하였는데, 우선 대수리의 penis를 포함한 유리슬라이드를 1200dpi의 해상도로 스캐닝하고, 길이보정을 위하여 1cm의 축적을 슬라이드에 포함하여 스캐닝하였다. 스캔된 영상은 ImagePro image analyzer<sup>®</sup>를 이용하여 컴퓨터 영상화된 자료로부터 대수리 penis의 길이를 0.01mm까지 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 해수에서의 BTs

3.1.1. BTs의 분포

해수 중 BTs의 조사시기에 따른 각 지점의 농도는 Fig. 2와 같다. 조사기간동안 TBT, DBT, MBT 및 총 BTs의 농도 범위는 항내에서는 각각 0.4~17.4ng/l (평균 4.4ng/l), N.D.~16.0ng/l (평균 3.6ng/l), 1.9~23.0 ng/l (평균 8.5ng/l) 그리고 2.6~44.5ng/l (평균 16.5 ng/l)를 나타내었으며, 항외에서는 각각 0.7~4.4ng/l (평균 2.1ng/l), N.D.~2.8ng/l (평균 1.4ng/l), 1.3~5.8 ng/l (평균 3.8ng/l), 2.6~12.8ng/l (평균 7.2ng/l) 를 나타내었다. 항내와 항외의 각 화합물을 비교하면 항내가 항외보다 TBT는 2.1배, DBT는 2.6배, MBT는 2.2배, 총 BTs는 2.3배의 높은 농도로 분포하고 있었다. 이 결과는 Gibbs 등<sup>20)</sup>에 보고된 생물체에 영향을 미치지 않는

TBT의 해수 중 농도 0.5ng/l와 영국이 설정한 해수 중 TBT의 환경 기준 2.0ng/l를 대부분의 조사 지점에서 이 수준을 초과함을 알 수 있었다. 3월에 C-4 지점에서 TBT의 농도는 17.4ng/l로 가장 높게 검출되었다.

본 조사지역의 해수 중 항내의 BTs의 농도를 국내의 다른 조사지역 및 국외 지역에서의 농도와 비교하여 보면 홍<sup>19)</sup>이 보고한 조선소가 위치하고 있는 옥포만에서의 농도 [TBT: 19~85ng/l (평균 47ng/l), DBT: N.D.~58ng/l (평균 25ng/l), MBT: 12~66ng/l(평균 40ng/L)], Choi 등<sup>21)</sup>이 보고한 마산만에서의 농도 [TBT: N.D.~59ng/l(평균 23ng/l), DBT: N.D.~91ng/l(평균 29ng/l), MBT: N.D.~720ng/l(평균 109ng/l)]보다는 훨씬 낮았으나, 김<sup>20)</sup>이 보고한 광양만내에서 농도 [TBT: N.D.~15.7ng/l(평균 2.5ng/l), DBT: N.D.~11.7ng/l(평균 1.8ng/l), MBT: N.D.~11.0ng/l(평균 1.9ng/l)]보다는 높았고, Tolosa 등<sup>25)</sup>이 보고한 서지중해의 어·패류 양식 지역에서의 농도 [TBT: <8~57ng/l, DBT: 1~15ng/l, MBT: <1~14ng/l]과 비교할 만 한 수준의 농도를 나타내었다.

해수 중 유기주석화합물의 농도는 계절과 조석주기에 따라 크게 달라진다고 알려져 있으며,<sup>26)</sup> 본 연구에서도 조

사시기에 따라 해수 중 BTs의 분포를 보면 상당한 차이가 있음을 알 수 있었다. BTs의 분포를 조사시기별 평균농도로 비교하면, 3, 6, 8월에 TBT는 각각 5.3ng/l, 4.1ng/l, 3.8ng/l, DBT는 각각 4.8ng/l, 2.3ng/l, 3.7ng/l, 그리고 MBT는 각각 10.5ng/l, 9.2ng/l, 5.9ng/l로 TBT, DBT, MBT 모두 3월에 가장 높았으며, DBT는 6월에 가장 낮았고, MBT는 8월에 가장 낮게 분포하고 있었다. 이 결과는 Ebdon 등<sup>27)</sup>에 의한 TBT의 농도의 계절적 변화에서 6~8월 사이에 대부분의 지역에서 대체적으로 낮은 농도를 보였다는 조사결과와 대체적으로 일치하였으나 Hall 등<sup>28)</sup>에 의한 TBT의 농도가 낮은 봄에서 초여름 사이에 가장 높게 나타난다는 보고와는 상이한 결과를 보였는데, 그는 이 기간 동안 새롭게 도려된 선박의 진수에 의해 TBT 농도가 높게 검출되었다고 보고하였다. 또한 조사지점의 총 BTs의 농도에 대한 TBT, DBT 그리고 MBT의 농도의 비를 조사시기에 따라 비교하면 Fig. 3과 같은 조사시기에 관계없이 MBT가 50% 이상으로 가장 높았으며 DBT가 가장 낮게 분포하고 있었으며 항외지역에서도 항내와 비슷한 경향을 보였다. 이는 해수 중에 유입된 TBT가 광분해 또는 생물학적 분해 등으로 탈부틸화가 일어났기 때문인 것으로 판단된다.

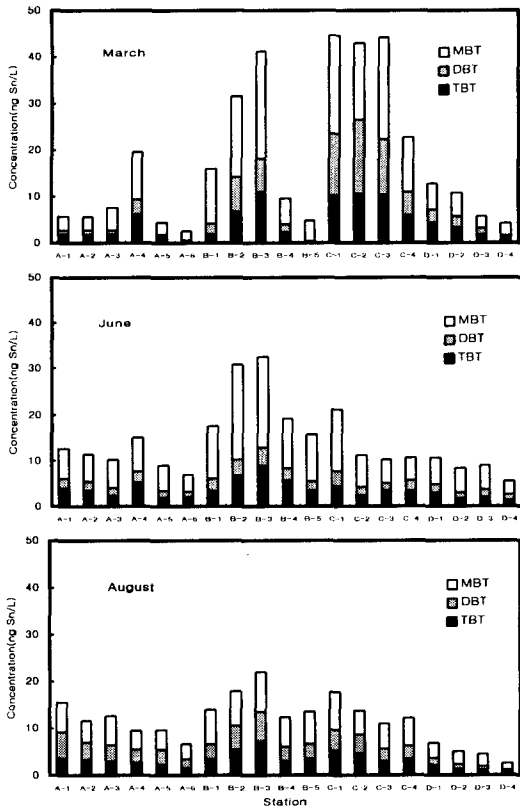


Fig. 2. Concentrations of butyltin compounds in seawater. TBT, tributyltin; DBT, dibutyltin; MBT, monobutyltin.

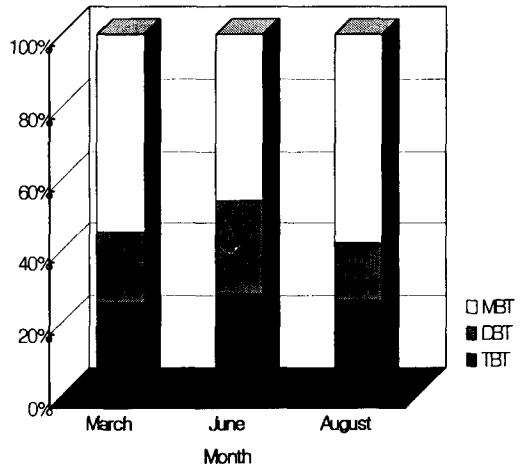


Fig. 3. Each mean concentration ratio of tributyltin (TBT), dibutyltin (DBT) and monobutyltin (MBT) to total butyltin compounds (sum of TBT, DBT and MBT) in seawater.

조사지점별로 총 BTs의 평균농도를 살펴보면 B지역과 C지역이 약 20ng/l의 농도로 분포하고 있었고 A지역과 항외 지역인 D지역은 10ng/l 내외의 농도분포를 보였다. 이 결과에서 A지역은 정박하고 있는 선박의 수가 적고 이 지역으로 선박의 출입이 적으며 또한 B, C지역으로부터 해수의 유동이 약하기 때문에 BTs가 적게 유입되어 항외수와 같이 낮은 농도로 된 것으로 사료된다.

3.1.2. BTs 사이의 상관성

해수 중에서 검출되는 BTs가 선박 등의 방오도료 이외의 오염원에서 유입되는 것을 알아보기 위해 각 항에서 조사시기에 따른 각 유기주석화합물간의 상관관계를 Table 3에 나타내었다. 그 결과를 보면 TBT와 DBT, TBT와 MBT, DBT와 MBT의 상관계수( $r$ )는 각각 0.91~0.92(평균 0.92), 0.85~0.94(평균 0.89), 0.83~0.93(평균 0.89)으로 비교적 높은 상관관계를 보였다. 이와 같은 높은 상관계수는 DBT와 MBT가 TBT의 분해산물로부터 기인된 것을 시사하며, TBT의 분해이외에 다른 DBT와 MBT 유입원은 무시할만한 것으로 사료된다. 또한 총 BTs와 TBT간의 상관관계 (Fig. 4)를 구해보면 3, 6, 8월 각각 0.98, 0.93, 0.97로 매우 높은 상관관계를 나타내었다.

Table 3. Correlation coefficients between butyltin compounds in seawater

	March		June		August		
	TBT	DBT	DBT	MBT	TBT	DBT	MBT
TBT <sup>1)</sup>	0.91	0.94	0.92	0.85	0.92	0.88	
DBT <sup>2)</sup>	0.91		0.90	0.93	0.92		0.83
MBT <sup>3)</sup>	0.94	0.90	0.85	0.93	0.88	0.83	

1) tributyltin 2) dibutyltin 3) monobutyltin

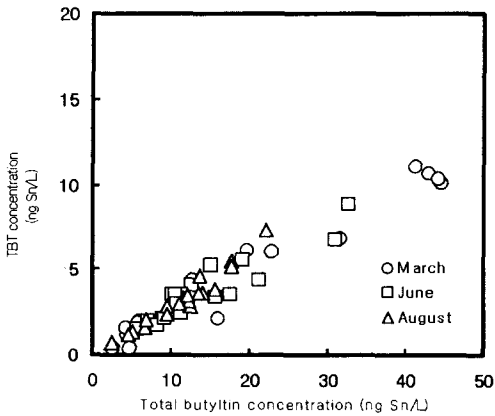


Fig. 4. Relationships between total butyltin compounds and tributyltin (TBT) concentrations in seawater.

3.2. 퇴적물에서의 BTs

3.2.1. BTs의 분포

성산항내에서 채취한 퇴적물 중의 BTs의 조사시기에 따른 각 지점의 농도는 Fig. 5와 같다. 전 지점의 퇴적물에서 BTs는 검출되었고, 조사기간동안 TBT, DBT 및 총 BTs는 각각 7~245ng/g (평균 61ng/g), 2~34ng/g (평균 8ng/g), 19~296ng/g (평균 72ng/g)의 농도범위를 보였고 MBT는 검출한계 이하이거나 일부 지역에서 미

량 검출되었다.

본 조사지역의 퇴적물 중 BTs의 농도를 국내의 다른 조사지역 및 국외 지역에서의 농도와 비교하여 보면 홍<sup>19)</sup>이 보고한 조선소가 위치하고 있는 옥포만에서의 농도 [TBT: 5~2650ng/g(평균 483ng/g), DBT: N.D.~307ng/g(평균 76ng/g), MBT: N.D.~309ng/g(평균 74ng/g)], Choi 등<sup>21)</sup>이 보고한 마산만에서의 농도 [TBT: N.D.~233ng/g(평균 66ng/g), DBT: N.D.~197ng/g (평균 36ng/g), MBT: N.D.~684ng/g(평균 68ng/g)], Shim<sup>18)</sup>이 보고한 진해만에서의 농도 [TBT: 4~382ng/g(평균 60ng/g), DBT: 10~573ng/g(평균 77ng/g), MBT: 4~740ng/g(평균 121ng/g)]보다는 낮았으나, 김<sup>20)</sup>이 보고한 광양만내에서 농도 [TBT: N.D.~8.5ng/g(평균 3.5ng/g), DBT: N.D.~1.5ng/g(평균 0.1ng/g), MBT: N.D.]보다는 훨씬 높았고, Wong과 Chau<sup>23)</sup>가 보고한 캐나다 온타리오주 Severn Sound에서의 농도 [TBT: N.D.~182ng/g, DBT: N.D.~175ng/g, MBT: N.D.~96ng/g]과 비교할만한 수준의 농도를 나타내었다.

조사시기에 따른 BTs의 농도를 살펴 보면 3, 6, 8월에 TBT는 각각 10~207ng/g (평균 48ng/g), 21~220ng/g

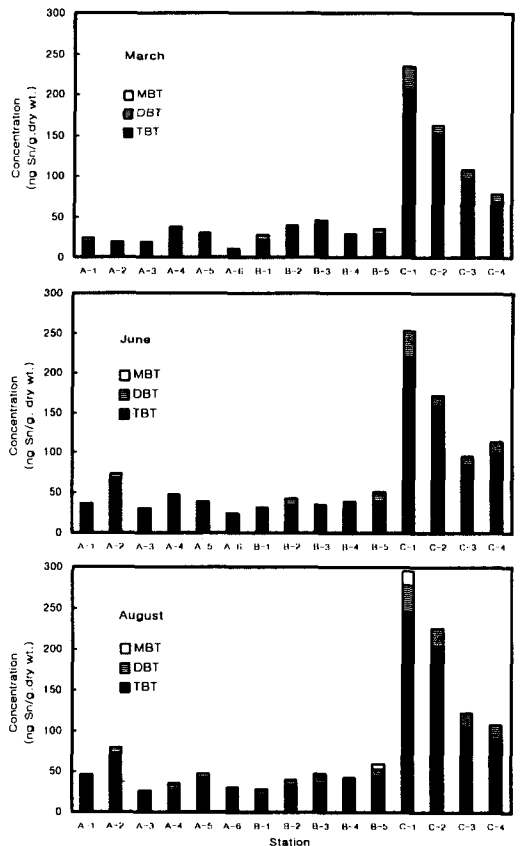


Fig. 5. Concentrations of butyltin compounds in sediments. TBT, tributyltin; DBT, dibutyltin; MBT, monobutyltin.

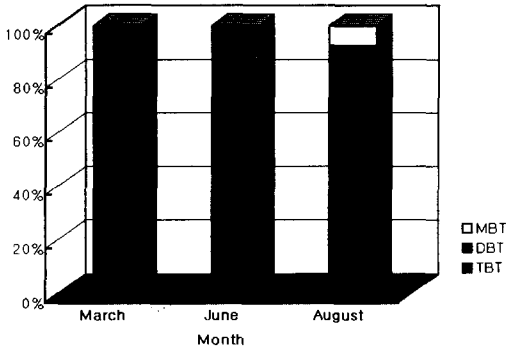


Fig. 6. Each mean concentration ratio of tributyltin (TBT), dibutyltin (DBT) and monobutyltin (MBT) to total butyltin compounds (sum of TBT, DBT and MBT) in sediments.

(평균 57ng/g), 7~245ng/g(평균 59ng/g), DBT는 각각 2~27ng/g(평균 6ng/g), 3~33ng/g(평균 7ng/g), 3~34ng/g(평균 9ng/g), 총 BTs는 각각 12~263ng/g(평균 67ng/g), 24~253ng/g(평균 72ng/g), 14~296ng/g(평균 78ng/g)의 농도범위로 해수에서와는 달리 퇴적물에서 각 BTs의 농도는 조사시기에 관계없이 유사한 농도로 분포함을 알 수 있었다. BTs의 총 농도에 대한 TBT와 DBT의 농도비를 조사 시기에 따라 평균 농도로 비교하면 (Fig. 6), TBT는 84~88%, DBT는 11~14%로 조사 시기에 관계없이 TBT가 대부분 분포하고 있음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 해수와 달리 TBT가 흡착된 퇴적물에서는 산소가 부족한 혐기성 상태로 존재하여 미생물의 활동이 억제되고 빛이 해수에 비해 부족하여 광분해가 느리기 때문이며,<sup>7)</sup> 퇴적물에 흡착된 BTs는 수 년의 긴 반감기를 가지는 것으로 보고된 결과<sup>30,31)</sup>와 일치하고 있다.

지점별 특성을 살펴보면 C지역에서가 다른 지역에 비해 높은 농도로 분포하고 있었으며, 이 지역의 TBT의 조사시기별 평균농도는 131~162ng/g으로 조사되었는데

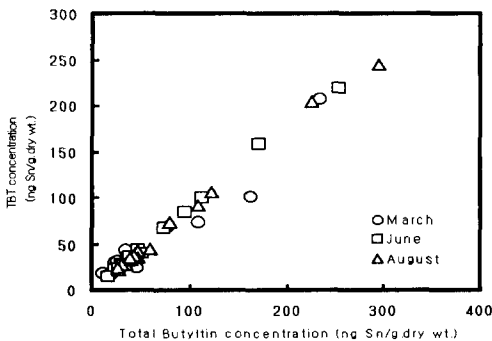


Fig. 7. Relationships between total butyltin compounds and tributyltin (TBT) concentrations in sediments.

이는 해수와 마찬가지로 대부분의 선박이 정박하고 있거나 잦은 입출항 지역이기 때문인 것으로 사료된다.

### 3.2.2. BTs사이의 상관성

퇴적물의 TBT와 DBT의 상관관계를 조사시기에 따라 검토한 결과 상관계수(r)는 0.91~0.95으로 높은 상관관계를 보였다. 이와 같은 높은 상관계수는 DBT가 TBT의 분해산물로부터 기인한 것으로 시사하고 있으며, TBT의 분해이외에 다른 DBT의 유입원은 무시할만한 것으로 사료된다. Fig. 7에 총 BTs에 대한 TBT의 상관관계를 검토하였는데, 조사시기별로 0.97, 0.99, 0.99로 매우 높은 상관성을 나타내었다.

### 3.2.3. 분배계수

물과 퇴적물사이의 오염물의 평형분배에 대해서는 일반적으로 분배계수 (partition coefficient, Kd) 값으로 설명되어진다. 퇴적물의 다양한 물리화학적 특성 즉, 퇴적물의 조성, 퇴적물내의 유기물 함량, 입자의 크기 및 표면적 그리고 해수 및 퇴적물에서의 BTs의 분해도 등의 차이로 광범위한 범위를 나타낸다.<sup>6)</sup> 본 연구에서 TBT, DBT에 대한 Kd는 각각 3,551~64,685 (평균 17,885), 208~9,864 (평균 2,968)의 범위로 Stang과 Seligman<sup>9)</sup>과 Valkirs 등<sup>32)</sup> 의해 조사된 TBT, DBT의 각 Kd 227~55,440, 2,070~26,080 와 비슷한 수준의 광범위한 범위를 보임을 알 수 있었는데, 이는 본 연구 지역에서의 퇴적물의 다양한 물리화학적 특성과 BTs의 해수 및 퇴적물에서의 분해도 등에 기인하는 것으로 사료된다.

### 3.2.4. BTs의 농도분포와 유기물 함량과의 관계

퇴적물 중의 BTs의 분포에 미치는 유기물의 영향을 평가하기 위하여 퇴적물내 유기탄소 함량과 TBT농도와 상관관계를 검토한 결과는 Fig. 8과 같다. 그림에서와 같이 상관성을 보이지 않았는데, 이는 유기물 함량과 높은 상관성을 보이는 다른 소수성 오염물질과는 달리,<sup>33,34)</sup> 퇴적물내의 TBT의 농도는 분배계수에서 언급한 바와 같이 유기물 함량을 포함한 다양한 요인의 복합적인 작용에 좌우되는 것으로 사료된다.

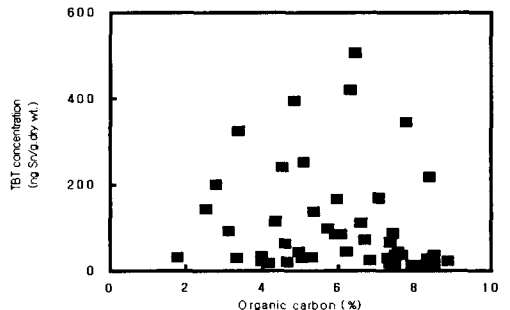


Fig. 8. Relationships between organic carbon content and tributyltin (TBT) concentrations in sediments.

3.3. 생물체에서의 BTs

3.3.1. BTs의 분포

BTs에 의한 생물농축현상을 조사하기 위해 채취한 일정한 연령의 대수리(*T. clavigera*), 군부(*L. japonica*), 큰배말(*C. nigrolineata*)의 조사시기에 따른 생물체내의 BTs의 농도는 Fig. 9와 같다. 생물체 시료는 항내의 일정한 지역에서만 서식하고 있고 (Fig. 1의 A), 시료의 양이 충분하지 않아 채취한 시료를 모아 측정하였다. TBT, DBT, MBT 및 총 BTs의 농도는 대수리에서는 각각 160~246ng/g(평균 206ng/g), 193~203ng/g(평균 196ng/g), ND~64ng/g(평균 36ng/g), 417~459ng/g(평균 438ng/g), 군부에서는 각각 49~163ng/g(평균 110ng/g), 49~158ng/g(평균 108ng/g), ND~75ng/g(평균 25ng/g), 98~396ng/g(평균 243ng/g), 큰배말에서는 각각 109~289ng/g(평균 190ng/g), 103~401ng/g(평균 266ng/g), 61~122ng/g(평균 93ng/g), 273~812ng/g(평균 550ng/g)의 범위로 나타났으며, 대수리 중 BTs의 농도는 홍<sup>19)</sup>이 보고한 옥포만에서의 BTs의 농도 [TBT: 81~439ng/g(평균 267ng/g), DBT N.D.~406ng/g(평균 251ng/g), MBT 38~252ng/g(평균 138ng/g)], Horiguchi<sup>35)</sup> 등이 보고한 일본 Aburatsubo 지역의 TBT 농도 231.

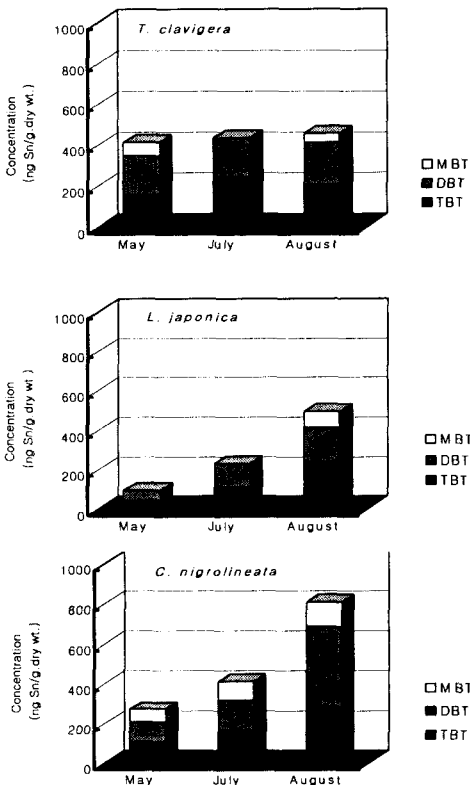


Fig. 9. Concentrations of butyltin compounds in organisms. TBT, tributyltin; DBT, dibutyltin; MBT, monobutyltin.

3~500.5ng/g 보다는 낮았으며, 조사시기에 따라 비교하면 대체적으로 8월에 BTs가 높은 농도로 측정되었다.

생물체 내의 총 BTs에 대한 TBT, DBT, MBT의 비율 Fig. 10에 도시하였다. TBT, DBT, MBT의 비가 대수리에서는 각각 38~56% (평균 47%), 44~46% (평균 45%), 0~16% (평균 9%), 군부에서는 각각 41~50% (평균 47%), 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. 이는 생물종에 따른 신진대사의 차이에 의한 것으로 사료된다.

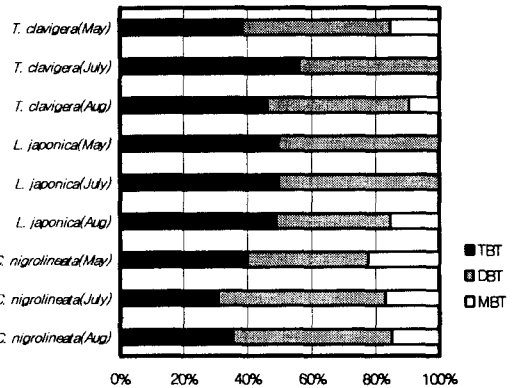


Fig. 10. Each mean concentration ratio of tributyltin (TBT), dibutyltin (DBT) and monobutyltin (MBT) to total butyltin compounds (sum of TBT, DBT and MBT) in organisms.

3.3.2. 생물농축계수

Table 4는 각 생물체의 BTs에 대한 생물농축계수 (biological concentration factor, BCF)를 나타내었다. BCF는 해수 중의 농도에 대한 생물체 내의 농도이므로 해수와 생물체의 채취시기가 일치하는 8월을 대상으로 나타내었으며, 항내의 생물체는 일정한 지역에만 분포하고 있어 생물체의 채취지점과 인접한 부근의 해수중의 유기주석화합물의 농도를 고려하여 계산하였다. 즉 해수의 농도는 생물체의 채집지점인 B지역 해수 B-1~B-5의 평균농도로 계산하였다.

위 조건에 따라 계산한 TBT, DBT, MBT에 대한 BCF는 각각 35,430~62,830, 38,540~97,800, 6,030~16,710의 범위를 보였으며, 생물종 간에는 TBT, DBT는 큰배말 > 대수리 > 군부의 순으로, MBT는 큰배말 > 군부 > 대수리의 순으로 큰배말에서 TBT, DBT, MBT의 BCF가 가장 높음을 알 수 있었다. 본 연구에서 대수리 중 BCF는 옥포만에서 BCF<sup>19)</sup>[TBT: 4,830, DBT: 14,200], 진해만에서의 BCF<sup>18)</sup>(TBT: 1,800~10,000)보다 높은 수치를 보였는데, 이는 해류와 BTs의 해양 환경에서의 거

동 등 복잡한 물리화학적 요인에 기인되는 것으로 사료된다.

Table 4. Biological concentration factor (BT<sub>organism</sub>/BT<sub>seawater</sub>) of butyltin compounds in organisms

	<i>T. clavigera</i>	<i>L. japonica</i>	<i>C. nigrolineata</i>
TBT <sup>1)</sup>	46,090	35,430	62,830
DBT <sup>2)</sup>	49,510	38,540	97,800
MBT <sup>3)</sup>	6,030	10,270	16,710

1) tributyltin 2) dibutyltin 3) monobutyltin

3.3.3. 생물농축과 지질함량과의 관계

대부분의 독성오염물질들은 지질에 잘 녹는 성질 때문에 생물농축이 일어난다. 따라서 생물체의 농축경향과 관련이 있을 것으로 사료되는 지질함량 (lipid)을 측정하여 이것과 대수리 중의 TBT농도와의 상관성을 검토한 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 그림에서와 같이 대수리 중 TBT 농도와 지질함량과는 상관성을 보이지 않았다. 이는 진해만<sup>18)</sup> 및 일본 Suruga만<sup>36)</sup>에서의 생물종의 지질함량과 TBT 농도와의 관계에는 상관성이 없다는 결과와 유사하나 옥포만에서 생물종의 지질함량과 TBT농도와의 관계는 높은 상관성 (r= 0.78)을 갖는다는 결과<sup>19)</sup>와 Hongxia 등<sup>3)</sup>이 Tilapia에 대한 체내 기관별 농축 정도를 조사한 지질함량이 높은 기관일수록 농축정도가 높았다는 보고와는 차이를 나타내었다.

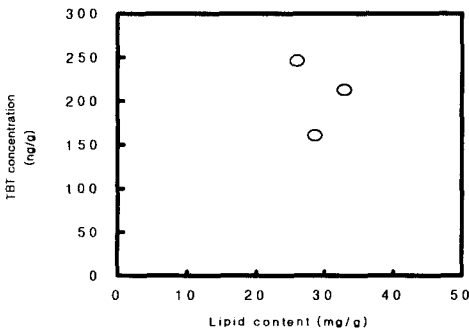


Fig. 11. Relationship between lipid content and tributyltin (TBT) concentrations in *T. clavigera*.

TBT의 경우 옥탄올-물 분배계수(log K<sub>ow</sub>)는 3.3 으로서<sup>37)</sup> 물에 비해 친유성을 띠는 지질층에 약 천배이상 농축될 수 있음을 나타내고 있다. 그러나 실제 현장에서 관측되는 TBT의 생물농축계수는 생물에 따라 다소 차이는 있지만 약 수천에서 수백만의 값을 갖는다고 알려져 있다.<sup>37)</sup> 즉 TBT의 생물농축이 단순한 옥탄올-물 분배계수에 의해서만 설명될 수 없음을 나타내며, 생물체

내의 다른 물질과의 결합, 신진대사 및 기타 생물과의 정화작용의 효율성에 의한 차이로 사료된다.

3.4. 임포섹스

신복죽강의 고등류에서 나타나는 임포섹스는 방오도로로부터 방출되는 유기주석화합물의 오염정도를 반영한다고 제안되어져 왔으며,<sup>16,38,39)</sup> 실험실 실험을 통한 결과도 이를 뒷받침해주고 있다.<sup>16)</sup> 5월에 채집된 일정한 연령의 암컷과 수컷의 대수리를 대상으로 임포섹스 발현율과 각각의 페니스 길이를 측정하여 임포섹스의 정도를 나타내는 지표인 RPLI [relative penis length index, (female length/male length)×100] 와 RPSI [relative penis size index, (female length<sup>3</sup>/male length<sup>3</sup>)×100]를 계산한 결과를 Table 5에 나타내었다. 표에서 알 수 있는 바와 같이 대수리의 임포섹스 발현율은 100%였으며, 임포섹스 정도를 나타내는 RPLI와 RPSI는 각각 79.7%, 58.1%로 높게 나타났다. Gibbs 등에 의하면 RPSI가 30%일 때 수정관이 과대 성장하여 음문 (vulva)를 막아 버리며, 50%이상일 때는 수관관 (oviduct)내에 검은 물질이 형성되고 임포섹스의 마지막 단계에는 수정관 (vas deference)이 생성되어 난관을 막으면 불임의 암컷을 만들게 된다고 보고하였으며,<sup>40)</sup> 영국에서 옆주름고둥의 일종인 *Nucella lapillus*의 임포섹스를 연구한 결과, RPSI 값이 40이 넘을 경우, 또한 해수중의 TBT농도가 10ng/ℓ 이상일 경우 암컷에 있어 난소의 발달 대신, 정소의 발달이 시작되는 것을 보고하였으며, 해수중의 TBT농도가 100ng/ℓ 이상일 때에는 암컷 일부 개체에서 sperm-gland가 형성되지 않는다고 보고하였다.<sup>41)</sup> 그러나 Horiguchi 등<sup>16)</sup>에 의하면 대수리는 부화 이후에 2달간의 벨리저 (veliger: 유생시기)가 있어, 심각한 개체군 감소는 나타나지 않는 것으로 보고하고 있다.

Table 5. Occurrence and degree of imposex in *T. clavigera* in May, 1998

Sex ratio (m:f)	Mean shell length (mm)	Mean penis length (mm)		Imposex occurrence (%)	RPLI (%)	RPSI (%)
		Male	Female			
11:4	21.9	9.84	7.84	100	79.7	50.6

4. 결 론

제주도 해역 중 선박의 출입이 빈번한 성산항내의 해수, 퇴적물, 생물체 (대수리, 군부, 큰배말)에서 TBT, DBT, MBT 등 BTs의 분포와 생물체에 미치는 영향인 임포섹스 여부를 조사한 결과는 다음과 같다.

성산항내에서 BTs는 모든 시료에서 검출되었고, 이의 농도는 다른 연안 지역에서와 비교할만 한 수준을 보였다.

해수에서의 BTs는 조사시기에 따라 농도 분포가 달랐으며 조사시기에 관계없이 MBT가 대부분 검출되었다. 퇴적물에서의 BTs의 농도는 해수와는 달리 조사시기에 관계없이 비슷한 수준으로 검출되었고, BTs의 총



농도에 대한 각 화합물의 비를 살펴보면 해수와는 달리 TBT가 차지하고 있는 비율이 매우 높았다.

해수 및 퇴적물에서 BTs사이의 상관계수(r)는 모두 0.83 이상으로 선박의 방오도로 성분인 TBT이외의 다른 DBT와 MBT의 유입원은 무시할만한 것으로 사료되었으며, 퇴적물내의 유기탄소함량과 TBT농도분포와의 관계에서 상관성을 보이지 않았다.

생물체에서 BTs는 대체적으로 8월에 모든 BTs가 높게 검출되었으며, BTs의 그 구성비를 살펴보면 대수리와 군부에서는 TBT와 DBT가 비슷한 비율로 검출되었으나, 큰배말에서는 DBT가 TBT보다 높게 검출되었다. 그리고 생물농축계수 (BCF)는 TBT, DBT 그리고 MBT에 대해 각각 35,430~62,830, 38,540~97,800, 6,030~16,710의 범위를 보였고, 생물종 간에는 TBT, DBT는 큰배말>대수리>군부의 순으로, MBT는 큰배말>군부>대수리의 순으로 큰배말에서 TBT, DBT, MBT의 BCF가 가장 높게 나타났다. 그리고 지질함량과 대수리의 TBT 농도와는 상관성을 보이지 않았는데, 이는 생물체내의 다른 물질과의 결합, 신진대사 및 생물체의 정화작용의 효율성 등 복합적인 작용에 기인되는 것으로 사료된다.

대수리에 대한 BTs의 환경오염현상인 임포섹스의 발현율은 100%로 나타나 모든 조사생물이 BTs에 의해 심각한 피해를 보고 있다는 것을 알 수 있으며 임포섹스 정도를 나타내는 지표인 RPLI와 RPSI는 각각 79.7%, 58.1%으로 높게 나타났다.

이상의 결과를 보면 청정 해역으로 알려진 제주해역 중 성산항내는 선박 등의 방오도로로부터 유입되는 TBT와 이의 분해산물인 DBT, MBT 등에 의해 해수, 퇴적물 및 생물체는 크게 오염되어 있으며, 생물체에서 심각한 피해를 보이는 것을 알 수 있어 앞으로는 이에 대해 계속적인 모니터링을 통한 체계적인 연구대책이 절실히 필요하다고 사료된다.

#### 참 고 문 헌

- de Mora, S. J., 1996, The tributyltin debate: ocean transportation versus seafood harvesting. *In: de Mora, S.J. (ed.), Tributyltin: case study of an environmental contaminant*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, pp. 1~20.
- 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.
- Hongxia, L., H. Guolan and D. Shugui, 1998, Toxicity and accumulation of tributyltin chloride on tilapia, *Appl. Organomet. Chem.* 12, 109~119.
- Tanabe, S., M. Prudente, T. Mizuno, J. Hasegawa, H. Iwata and N. Miyazaki, 1998, Butyltin-contamination in marine mammals from north pacific and asian coastal waters, *Environ. Sci. Technol.*, 32(2), 193~198.
- Seligman, P. F., A. O. Valkirs and R. F. Lee, 1986, Degradation of tributyltin in San Diego Bay, California, *Environ. Sci. Technol.*, 20, 1229~1235.
- Batley, G., 1996, The distribution and fate of tributyltin in the marine environment, *In: Tributyltin: case study of an environmental contaminant*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, pp. 139~166.
- 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.
- 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.
- Stang, P. M. and P. F. Seligman, 1987, In situ adsorption and desorption of butyltin compounds from Pearl Harbor, Hawaii sediment, *Proc. Oceans '86 Conference*, Vol. 4, pp. 1386~1391.
- Downson, 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.
- 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, *Proc. KOSMEE Spring Meeting*, pp. 27~31.
- Stephenson, M. D., D. R. Smith, J. Goetzl, G. Idhikawa and M. Martin, 1986, Growth abnormalities in mussels and oysters from areas with high levels of tributyltin in San Diego Bay, *Proc. Oceans '86 Conference*, Vol. 4, pp. 1246~1251.
- Stephenson, M. D., 1991, A field assay approach to determining tributyltin toxicity to oysters in California, *Mar. Environ. Res.*, 32, 51~59.
- Lawler, I. A. and J. C. Aldrech, 1987, Sublethal effects of bis (tri-n-butyltin) oxide on *Crassostrea gigas* spat, *Mar. Poll. Bull.*, 18(6), 274~278.
- 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.
- Horiguchi, T., H. Shiraishi, M. Shimizu, S. Yamazaki and M. Morita, 1994, Impossex and organotin compounds in *Thais clavigera* and *T. bronni* in Japan, *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, 74, 651~669.
- Huggett, R. J., M. A. Unger, P. E. Seligman and O. A. Valkir, 1992, The marine biocide tributyltin:

- assessing and managing the environmental risk, Environ. Sci. and Tech., 26, 232~237.
- 18) Shim, W. J., 1996, Contamination and bioaccumulation of tributyltin and triphenyltin compounds in the Chinhae Bay System, Korea, MS thesis, Seoul National University, 90 pp.
  - 19) 홍상희, 1996, 옥포만내 유기주석화합물의 분포와 해양 무척추동물 중의 생물농축, 석사학위논문, 이화여자대학교, 68 pp.
  - 20) 김규용, 1997, 광양만내 유기주석화합물의 해수, 퇴적물, 생물중 농도 및 분포 상관관계, 석사학위논문, 부경대학교, 86 pp.
  - 21) 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.
  - 22) 이수형, 1998, 우리나라의 TBT오염현황과 대책, 한국해양환경공학회 1998년도 춘계학술대회 논문집, pp. 3~12.
  - 23) 환경처, 1991, 제주도 환경보전대책-수질오염방지 장기계획 중심으로, pp. 245~246.
  - 24) 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.
  - 25) Tolosa, I., L. Merlini, N. de Bertrand, J.M. Bayona and J. Albaiges, 1992, Occurrence and fate of tributyl- and triphenyltin compounds in Western Mediterranean coastal enclosures, Environ. Sci. Toxicol. Chem., 11, 145~155.
  - 26) Clavell, C., P. F. Seligman and P. M. Stang, 1986, Automated analysis of organotin compounds: a method for monitoring butyltins in the marine environment. Proc. Oceans '86 Conference, Vol. 4, pp. 1152~1154.
  - 27) Ebdon, L., K. Even and S. Hill, 1988, The variation of tributyltin levels with time in selected estuaries prior to the introduction of regulations governing the use of tributyltin-based antifouling paints. Sci. Total Environ., 68, 207~223.
  - 28) 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.
  - 29) Wong, P. T. S. and Y. K. Chau, 1992, Occurrence of butyltin compounds in Severn Sound, Ontario, National Water Research Institute Report 92-119, Department of the Environment, Burlington, Ont., Canada, 26 pp.
  - 30) de Mora, S. J., N. G. King and M. C. Miller, 1989, Tributyltin and total tin in marine sediments: profiles and apparent rate of TBT degradation, Environ. Technol. Lett., 10, 901~908.
  - 31) Astruc, M., R. Lavigne, R. Pinel, F. Leguille, V. Desauziers, P. Quevauviller and O.F.X. Donald, 1990, Speciation of tin in sediments of Arcachon Bay (France), In: Patterson, J.W. and R. Passino (eds.), Metal Speciation, Separation and Recovery, Lewis Pub., Chelsea, USA, pp. 263~274.
  - 32) 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.
  - 33) Farrington, J. W., 1991, Biogeochemical processes governing exposure and uptake of organic pollutant compounds in aquatic organisms, Environ. Health Perspect, 90, 75~84.
  - 34) Di Toro, D. M., C. S. Zarba, D. J. Hansen, W. J. Berry, R. C. Swartz, C. C. Cowan, S. P. Pavlou, H. E. Allen, N.A. Thomas and P.R. Paquin, 1991, Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning, Environ. Toxicol. Chem., 10, 1541~1583.
  - 35) Horiguchi, T., H. Shiraiishi, M. Shimizu and M. Morita, 1997, Imposex in sea snails, caused by organotin (tributyltin and triphenyltin) pollution in Japan : a survey, Appl. Organomet. Chem., 11, 45 1~455.
  - 36) 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.
  - 37) 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.
  - 38) 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.
  - 39) 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.
  - 40) 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.
  - 41) 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.