

옥포만내 퇴적물, 해수 및 참굴 중의 유기주석 화합물의 분포

홍상희 · 심원준* · 이수형* · 이인숙

이화여자대학교 생물학과, 한국해양연구소*

적 요: 대형조선소가 위치한 옥포만내 퇴적물, 해수, 참굴(*Crassostrea gigas*) 중의 tributyltin(TBT)과 triphenyltin (TPhT), 그리고 분해산물의 농도를 분석하였다. 퇴적물과 참굴 내 TBT 농도는 각각 5~2,650 ng/g, 387~1,190 ng/g dry wt.(as Sn)으로 검출되었다. 해수 중의 TBT 화합물은 19~84 ng/l 농도범위를 나타내었다. 조선소 내 dry-dock에 인접한 정점에서 최고값을 보이며, 조선소로부터 거리가 멀어질수록 감소하는 농도분포를 나타내었다. 이는 조선소가 옥포만내 주 오염원임을 의미한다. 퇴적물 중의 TBT 화합물의 구성비는 약 57%로 dibutyltin(DBT)와 monobutyltin(MBT)보다 높게 나타났다. 만을 가로지르는 방파제를 경계로 하여 부틸주석 화합물(butyltin)의 농도가 급격하게 감소하여, 방파제가 옥포만 내 유기주석 화합물의 분포에 영향을 미치고 있음을 나타내었다. 폐널주석화합물은 참굴 중 nd-52 ng/g으로 검출되었으며, 퇴적물과 해수의 전 정점에서 검출한계 이하의 값을 보였다. 참굴 중의 TBT 농도는 대조구인 해금강의 시료보다 높은 값을 보였고, 생물농축계수(biological concentration factor, BCF)는 1.1×10^4 의 값을 보였다.

검색어: 굴, 옥포만, 유기주석화합물, 퇴적물, 해수

서 론

유기주석화합물은 유기금속화합물 중 하나로 유기주석화합물이 살충효과가 있음이 밝혀진 뒤 농업과 산업에 다양한 용도로 사용되어 왔다 (예 : 살균제, 목재보존제, 감염방지제, 부착방지제 등) (Craig 1986).

그 중 독성이 강한 TBT 화합물은 선박이나 수중구조물에서 생물체의 부착을 막기 위해 사용되는 페인트 내 첨가물로 사용되어 왔다. 수중으로 배출된 TBT는 광분해(Seligman 1986, Seligman 1988) 및 생물학적분해 과정을 거쳐(Lee 1989, Maigne 1991, Reader and Pelletier 1992), 부유물질과 퇴적물, 그리고 생물체내로 흡착되거나 축적된다 (Laughlin 1986, Valkirs et al. 1986, Avery et al. 1993, Dowson et al. 1993). TBT 화합물은 선박의 유지 및 보수 작업을 하는 곳, 선박의 활동이 빈번한 곳, 항구 등의 정박지, 도시하수가 배출되는 곳 등에서 높은 값을 나타낸다 (de Mora et al. 1995).

선박의 표면에서 용출되어 나오는 유기주석화합물은 부착성 생물뿐만 아니라 확산을 통해 근처에 있는 비표적생물에 영향을 미침으로서 생물부착을 막는 효과 이외에도 생태계에 인위적인 변화를 초래하게 된다. 유기주석화합물로 인한 생태계 교란현상은 1970년대에 영국과 프랑스에서 참굴(*Crassostrea gigas*)의 패각기형과 개체군의 감소를 통해 처음 보고되었다. 뒤이은 여러 모니터링 및 독성실험을 통해서 TBT가 참굴의 성장억제와 패각기형, 치패의 성장에 영향을 미치며(Stephenson et al. 1986, Lawler and Aldrich 1987, Stephenson 1991), 홍합의 성장억제 및 유생의 높은 사망률을 유도한다는 것이 밝혀졌다 (Beaumont and Budd 1984, Stephenson et al. 1986). 또한 해수 내

의 TBT 농도가 1 ng/l 이상에서 신복족류의 암컷에 수컷의 생식기관인 성기가 생겨나는 임포섹스를 유발시키고 이를 통해 개체군을 감소시킨다는 사실이 보고되었으며 (Bryan et al. 1986), TBT 오염이 심한 곳일수록 발현율이 높게 나타나고 있다고 알려졌다 (Horiguchi et al. 1994, Tjabbes et al. 1994).

국내의 TBT 오염에 관한 연구로서 Shim 등 (1998, 1999)이 진해만에서 수행한 결과에 따르면 퇴적물 중 TBT 화합물이 4~382 ng/g 검출되고 있으며, 생물 중의 TBT 역시 다량 검출되었다. 또한 생물에서는 TPhT 화합물이 TBT 화합물에 상당하는 농도를 보이고 있어, 국내의 선박과 수중구조물 등에서 TBT와 더불어 TPhT가 사용되고 있음을 나타내고 있다.

1982년 프랑스를 시작으로 여러 선진국에서는 선박의 방오도료에 사용되는 TBT를 규제하기 시작하였다. 대부분 선체길이를 기준으로 하여 25 m 이하의 선박에 TBT 함유 방오도료의 사용을 금지하고 있으며, 선박으로부터의 용출물 및 방오도료 내 TBT 함량 등을 추가적으로 규제하고 있다. 규제 후 생태계 내의 TBT 농도가 급격히 감소하고 개체군이 회복되는 양상이 보고되었다 (Evan et al. 1991, Sarradin et al. 1991, Wuertz et al. 1991). 아시아의 경우 일본이 1990년 TBT 및 TPhT 함유도료의 사용을 법으로 규제하고 있으나 그 밖의 국가에서는 TBT 사용에 대한 규제가 없는 실정이다. 우리나라의 경우, 2000년 3월에 규제법이 공포되어 시행되고 있다. TPhT는 TBT의 방오효과를 증대시키기 위해 TBT와 함께 사용되나 (Benitez 1985), 해양환경 내에서 TPhT에 대한 조사자료는 미흡한 실정이다 (Higashiyana et al. 1991, Hario et al. 1998).

본 연구에서는 TBT 화합물의 주 오염원 중 하나인 조선소가 위치한 옥포지역의 퇴적물, 해수, 생물 중의 유기주석화합물의 분석을 통하여 TBT와 TPhT 화합물의 오염현황 및 그 분포양상

을 조사하였다. 기존의 유기주석화합물에 관한 연구가 소형선박 및 대형항구 위주로 진행되어 왔으며, 조선소가 TBT 오염에 미치는 영향에 관한 연구는 많지 않다. 조선소 외의 다른 유기주석화합물의 유입원이 존재하지 않는 지리적 환경을 갖추고 있는 옥포만을 조사지역으로 선정하여 오염원으로서 조선소가 해양환경에 미치는 영향과 방출된 뒤 화합물의 분포양상을 연구하고자 하였다.

재료 및 방법

조사지역

옥포만은 경상남도 장승포시에 위치하고 있는 총면적이 약 14.1 km²이며 수심이 13~22 m인 작은 만으로, 만의 가장 안쪽에 dry-dock을 가진 큰 규모의 조선소가 위치해 있어 선박에 칠해지는 부착방지용 페인트 내에 함유된 고농도의 TBT와 TPhT가 다량 해양으로 방출될 수 있는 환경을 갖추고 있다. 또한 공장과 같은 산업시설이 없기 때문에 조선소 이외의 큰 유입원이 존재하지 않아 유기주석 화합물이 환경으로 배출되어 분포되는 양상을 관찰하기에 좋은 여건을 갖추고 있다. 만의 입구는 남해바다를 향해 열려있으나, 중간에 커다란 방파제가 만의 약 4/5를 막고 있으며, 옥포만의 남쪽에는 소형 어선항인 능포항이 위치해 있어 또 다른 오염원이 되고 있다.

시료채취

1995년 5월, 옥포만내 9개 조건대정점과 대조구로 선정한 해금강에서 참굴(*Crassostrea gigas*)과 해수를 채취하였다 (Fig. 1). 해수는 퇴적물을 채취한 20개 정점 중 9개 정점에서 폴리카보네이트 병을 사용하여 수표면의 약 30 cm 아래에서 채수하였다. 채수 후 즉시 냉동시켜 분석 전까지 냉동보관하였다. 채집한 굴은 현장에서 즉시 드라이아이스로 얼려 실험실로 운반한 후, 패각을 제거하여 유리병에 담아 분석 전까지 냉동상태로 보관하였다.

1995년 8월, 정점간의 거리가 각각 약 1 km인 20개 정점에서 표층퇴적물을 채집하였다 (Fig. 1). 퇴적물은 van Veen Grab을 사용하여 채취하여 미리 산으로 세척한 폴리카보네이트 병 (polycarbonate jar)에 담아 냉동보관하였다.

유기주석화합물의 분석

유기주석화합물을 정성·정량분석하는 과정은 Stallard 등(1989)의 방법에 기초하여 다음의 5단계로 이루어진다: 1) 시료의 산처리, 2) 용매추출, 3) 유도체화, 4) 정제, 5) 기기분석.

생물체는 패각을 제거한 후 Tekmar tissue-mizer로 균질화한다. 균질화된 시료 5 g을 10%(v/v) 염산을 넣어 잘 섞어준 뒤 30 분간 방치한 후, 0.1% tropolone이 함유된 다이크로로메탄을 넣고 3시간 동안 교반하여 추출한다. 추출된 시료 20 ml를 4,000 rpm에서 10분간 원심분리시킨 후 유기용매층에서 2 ml를 분취하여 유리 시험관에 옮겨 담는다. 추출액은 n-헥산으로 용매를 치환하고 여기에 2 M hexylmagnesium bromide를 넣어 유도체화

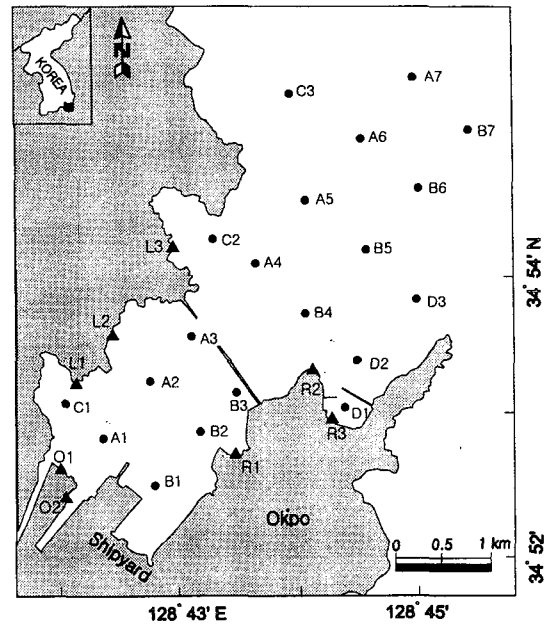


Fig. 1. Map of sampling stations in Okpo Bay, Korea. There are eight sites for oysters (O1, O2, L1, L2, L3, R1, R2, R3), twenty sites for sediments (A1-A7, B1-B7, C1-C3, D1-D3) and nine sites for seawater (A1, A3, A5, A7, B1, B5, B7, D1, D3). Haekumkang as control site is located in Shinhyun-Ub, geoje-Si.

한다. 0.4 N 황산을 첨가하여 반응하지 않은 hexylmagnesium bromide를 분해시킨 후, 4000 rpm에서 10분간 원심분리하여 유기용매층을 분리시킨다. 분리된 유기용매층을 1g activated florisil column에 통과시킨 후 질소가스를 이용하여 용량을 수 μl 정도로 농축시킨 후 GC-FPD(Gas Chromatograph-Flame Photometric Detector)로 분석한다.

시료 2.00 g은 건중량 측정에 사용하였다. 분석시 회수를 점검을 위한 내부표준물질로서 tripropyltin(0.8 μg as chloride)을 사용하였으며, GC 표준물질로서 tetrabutyltin을 사용하였다.

퇴적물은 공기 중에서 건조시킨 후 곱게 빻아 5 g을 분석시 사용한다. 정제과정에서 2 g activated florisil column을 사용한 것 외에는 생물체의 분석과정과 동일하게 수행하였다.

해수는 200 ml를 유리분액깔대기에 담은 후 염산을 사용하여 pH 2~3이 되도록 한다. 6 ml 0.1% 트로폴론-다이클로로메탄을 사용하여 전기진탕기로 흔들어 추출하며 2차례 반복한다. n-헥산을 넣어 용매를 치환하고 이후의 과정은 생물체의 분석 과정과 동일하게 수행한다.

결과 및 고찰

퇴적물 및 해수 중의 유기주석화합물의 농도분포

옥포만에서 채집된 퇴적물에서 상당량의 TBT 화합물이 검출되었다. 퇴적물 중에서 검출된 TBT와 그 분해산물인 DBT,

Table 1. The results of analysis of organotins in sediments in Okpo Bay, Korea

Concentrations (ng Sn/g dry wt.)	TBT	DBT	MBT	ΣBTs ^a
Min-Max	5~2,650	1~307	ND~309	14~3,160
Percent composition ^b (%) (mean ± SD)	57±21	23±16	20±17	100

^a ΣBTs, TBT+DBT+MBT

^b Percent composition, [TBT (or DBT, MBT)]/[ΣBTs]×100

MBT의 분석결과를 Table 1에 나타내었다. 옥포만내 TBT 농도는 평균 484 ng/g 으로 DBT(76 ng/g)와 MBT(73 ng/g)의 농도보다 높으며, 총부틸주석 화합물의 약 57%의 구성비를 보이고 있어, 만 내에 분해되지 않은 TBT가 다량 존재함을 알 수 있으며 이는 오염원으로부터 TBT가 해양생태계내로 지속적으로 유입되고 있음을 의미한다. 조선소를 포함하는 지역에 대한 다른 연구 결과를 Table 2에서 비교하였다. 옥포만내 표층퇴적물 중의 TBT 농도는 우리나라 고현성만에서 조사된 값보다 높으며 스페인의 Barcelona 및 홍콩 등 TBT가 상당량 검출된 지역과 유사한 수준을 보였다.

옥포만내 표층 퇴적물 중의 TBT, DBT, MBT의 농도분포를 Fig. 2에 나타내었다. TBT는 5~2,650 ng/g의 농도범위를 보이며, 조선소에 가장 인접한 정점인 A1과 B1에서 각각 2,650 ng/g, 2,310 ng/g으로 가장 높은 값을 나타내고 있어, 옥포만내 TBT 오염의 주요원인이 조선소임을 알 수 있다. Shim 등(1999), Krone 등(1989), Page 등(1996)이 우리나라의 마산·진해만 및 미국의 Puget Sound와 Boothbay Harbor 내 퇴적물을 분석한 각각의 연구결과에서도 조선소 및 선박의 수리가 이루어지는 지역에 인접한 정점에서 높은 TBT 값이 보고되고 있다. 정점 A1과 B1은 조선소 내 dry-dock과 수십 m 내에 있어, 만내 TBT의 주 유입경로가 dry-dock임을 알 수 있다. 선박에 방오페인트를 칠하거나 벗겨내는 작업 중 고농도의 페인트가 직접 해양에 유입되어 고농도의 TBT가 퇴적물 층에 고농도로 흡착되어진 것

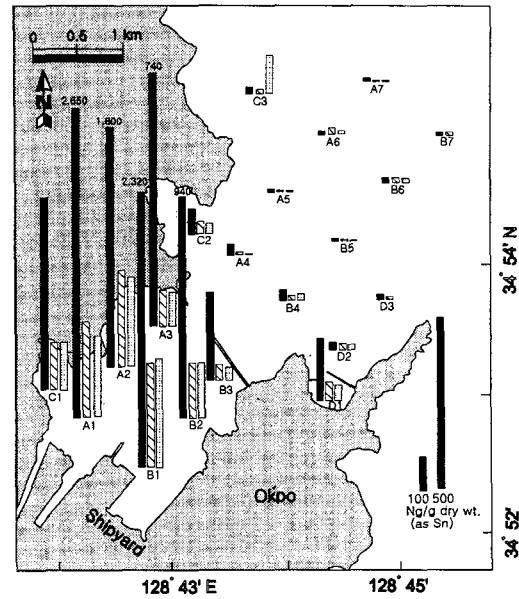


Fig. 2. The distribution of butyltin compounds in sediments in Okpo Bay. (TBT: ■, DBT: ▨, MBT: ▩)

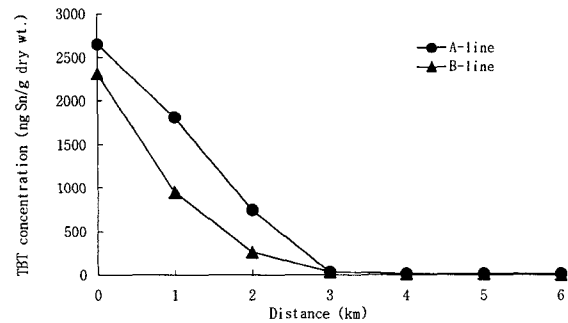


Fig. 3. Tributyltin (TBT) concentration in sediment along the transect of the shipyard. A- and B-line include A1-A7, B1-B7, respectively, and the distance among the stations is about 1 km.

Table 2. Concentrations (ng Sn/g dry wt.) of butyltin compounds in sediments from various shipyard areas in the world

Location	Year	MBT	DBT	TBT	Reference
Barcelona, Spain	1988	ND-1.1	ND-0.49	ND-3.8	Tolosa <i>et al.</i> (1992)
South Portland, USA	1990	0.03±0.004	0.15±0.09	0.14±0.07	Page <i>et al.</i> (1996)
Boothbay Harbor, USA	1990	NA	0.95±0.15	1.4±0.23	Page <i>et al.</i> (1996)
Hong Kong	1994	NA	NA	0.1-3.5	Ko <i>et al.</i> (1995)
Otsuchi Bay, Japan	1995	ND-0.6	ND-1.1	0.01-0.64	Hario <i>et al.</i> (1998)
Kohyunsung Bay, Korea	1995	0.09±0.06	0.07±0.06	0.1±0.1	Shim <i>et al.</i> (1999)
Okpo Bay, Korea	1995	ND-0.3	ND-0.3	0.005-207	This study

All concentrations of MBT, DBT and TBT were converted to tin (Sn) basis.

ND, not detectable

NA, no data available

으로 사료된다. 정점 A1과 B1에서 가장 높은 농도를 나타낸 TBT 화합물은 만의 밖으로 나아갈수록 그 값이 감소하는 농도 구배를 보이며, 2,000 ng/g 이상의 농도가 검출된 가장 안쪽 정점으로 부터 3 km 밖의 거리에서 50 ng/g 이하의 농도로 급격히 감소하고 있다 (Fig. 3). Ko 등(1995)의 보고에 의하면 홍콩의 Tsing Yi North와 Tai Po 조선소에서 거리에 따라 급격히 감소하는 농도분포가 나타나고 있다. TBT 농도는 정점 A3과 B3에서 A4와 B4로 향하면서 각각 22배와 9배로 급격한 농도 감소가 나타난다. 이는 만의 중간을 가로지르는 방파제의 영향으로 판단된다. 만의 4/5를 가로막는 방파제로 인해 만내 해수 순환이 원활하지 못하게 되고 이로 인해 오염원에서 방출된 TBT가 만 밖으로 빠져나가지 못함으로써 방파제 안쪽의 퇴적물에 더 많이 흡착되어졌다고 사료된다. 이는 물의 순환이 원활하지 못한 지역이 순환이 잘되는 지역에 비해 높은 TBT 농도를 보이는 기존의 연구와 일치한다 (Stang and Seligman 1986; Tolosa et al. 1992).

TBT의 분해산물인 DBT와 MBT는 각각 ND-307 ng/g, ND-309 ng/g의 농도 분포를 보이며 TBT와 같이 만의 안쪽으로부터 역의 농도구배를 나타낸다 (Fig. 2). Fig. 4에는 총 부틸주석화합물에 대한 TBT의 구성비를 나타내었다. 총 부틸주석화합물의 양에 대한 TBT의 비율을 통해, 최근 TBT 유입이 많고 적음을 알 수 있다. 정점 A1과 B1은 TBT의 농도값이 높을 뿐 아니라, TBT 구성비 역시 약 80%로 가장 높아 조선소가 만내 TBT의 주 오염원임을 확인할 수 있다. 또한 만의 밖으로 나아갈수록 TBT에 대한 DBT와 MBT의 상대적인 비가 증가하고 있고 정점별 부틸주석화합물 간에 높은 상관관계($p < 0.001$)를 보이고 있어, 만 내의 DBT와 MBT가 TBT의 분해산물임을 알 수 있다. 정점 D3에서 인근의 정점에 비해 상대적으로 높은 TBT 구성비가 나타나는 것은 D3가 위치한 능포항이 또다른 TBT 오염원이 됨을 의미한다.

해수내 유기주석화합물의 분포 역시 퇴적물에서와 같이 만

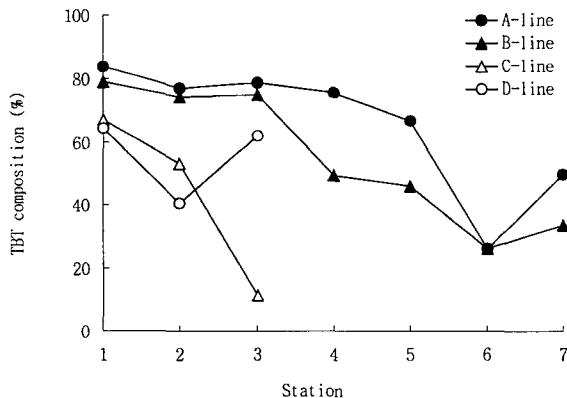


Fig. 4. TBT composition of butyltin compounds in sediments (TBT composition(%) = $TBT \times 100 / [TBT + DBT + MBT]$). At station C3, a small plot, Nyungpho, is located.

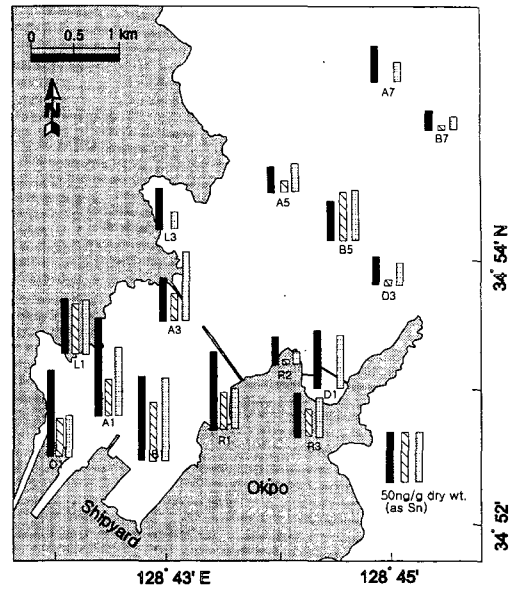


Fig. 5. Spatial distribution of butyltin compounds in seawater in Okpo Bay. (TBT: ■, DBT: ▨, MBT: ▩). DBT from station A7 and L3 is not detected.

의 안쪽에서 높고 밖으로 나아가면서 낮아지고 있다 (Fig. 5). 대부분 정점의 해수시료 중 TBT 농도는 신복죽류인 고등류에 임포섹스(imposex)를 유발할 수 있는 농도($\geq 1 \text{ ng/l}$, Bryan et al. 1989) 이상을 보이며, 영국의 TBT에 대한 EQS(National Environmental Quality Standard) 값인 20 ng/l 을 초과한다.

TBT/DBT 값은 해수보다 퇴적물에서 높게 나타나고 있다. TBT가 DBT나 MBT보다 지방친화적(lipophilicity) 성향을 갖고 있어 입자에 쉽게 흡착되기 때문이며, TBT가 퇴적물이나 생물체 내에서 보다 해수층에서 빨리 분해되기 때문에 해수내 DBT 함량이 퇴적물보다 상대적으로 높은 것으로 판단된다 (Stewart and de Mora 1990, de Mora et al. 1995).

해수와 퇴적물 간 TBT의 분배율을 나타내는 지표인 K_d (퇴적물 중의 TBT 농도 / 해수 중의 TBT 농도) 값은 평균 1.1×10^4 로 미국의 Poole Harbour (Langston et al. 1987)와 서부지중해 해안 (Tolosa et al. 1992)에서 조사된 값과 유사한 값을 보인다 (Fig. 6). Dry-dock에 인접한 정점(A1, B1)에서 가장 높은 K_d 값이 나타나며, 이러한 양상은 Tolosa 등 (1992)의 연구에서도 보고되었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 오염원으로부터 멀어질수록 K_d 값이 감소하고 있으며, TBT 농도와의 관계를 볼 때 퇴적물 내 TBT 농도가 높을수록 K_d 값이 높다. 이는 오염원으로부터 멀어짐에 따라 감소하는 TBT 농도구배가 해수에서 보다 퇴적물에서 큰 것을 의미한다. 해수는 유동성이 커서 쉽게 섞이므로 거리에 따른 농도차이가 크지 않은 반면, 퇴적물은 유동성이 없고 오랜 기간에 걸쳐 유기주석화합물이 흡착된 입자를 축적

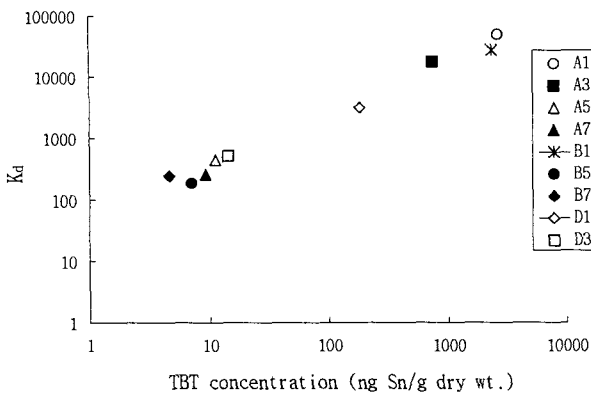


Fig. 6. K_d (partition coefficient) values and TBT concentrations in sediments ($K_d = \text{TBT concentrations in sediments} / \text{TBT concentrations in seawater}$).

시킴으로 오염원으로부터의 거리에 따른 유기주석화합물의 농도구배를 잘 나타내는 것으로 사료되며, 따라서 유기주석화합물의 오염현황을 파악하는데 있어 해수보다는 퇴적물을 이용하는 것이 바람직하다고 판단된다.

퇴적물에서는 전 정점에서 부틸틴화합물이 다량 검출되었고 뚜렷한 농도구배 양상을 나타내었으나 TBT와 함께 방오도료의 첨가제로 사용되는 것으로 알려진 TPhT와 그 분해산물인 DPhT, MPhT은 검출되지 않았다. 해수 역시 퇴적물에서와 같이 페닐틴화합물은 검출되지 않았다.

참굴 조직 내 유기주석화합물의 축적

굴은 고착생활을 하며 여과활동을 통해 먹이를 얻으므로 해수내 오염물질들을 쉽게 축적하고 해안에 널리 서식하는 특성을 지니고 있어 오염조사에 많이 이용되고 있다. 8개 육상정점에서 채집한 참굴 중의 TBT, DBT, MBT의 농도는 387~1,190 ng/g, 55~763 ng/g, 31~326 ng/g 으로 TBT의 농도 값이 DBT와 MBT 보다 높게 검출되었다 (Table 3). 이와 같은 농도는 대조구에서 채집된 해금강의 참굴 중의 부틸주석의 농도(TBT, 50 ng/g; DBT, 13 ng/g; MBT, 31 ng/g)보다 높은 값으로, 옥포만에

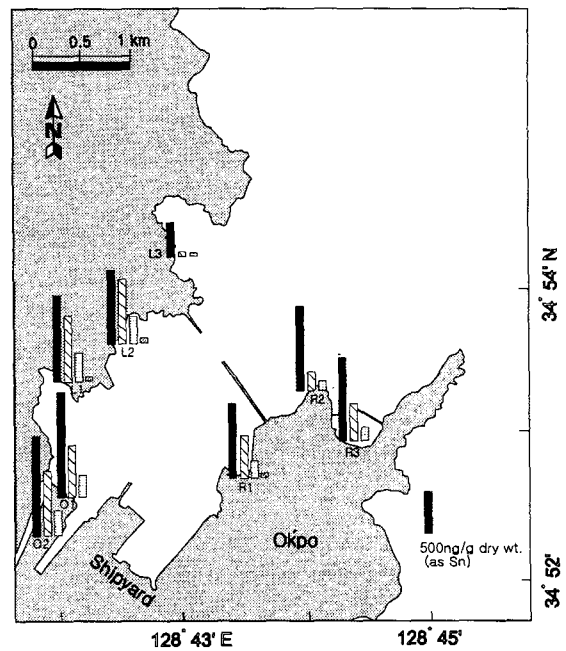


Fig. 7. The distribution of butyltin compounds in *Crassostrea gigas* in Okpo Bay (TBT: ■, DBT: ▨, MBT: ▩, TPhT: ■).

서식하는 참굴이 TBT 화합물에 오염되었음을 알 수 있다. 또한 퇴적물에서와 같이 조선소에 인접한 정점에서 높은 값을 보인다 (Fig. 7).

참굴에서는 퇴적물과 해수에서 검출되지 않은 페닐주석화합물이 검출되었다. TPhT는 40~52 ng/g의 농도를 나타내며, 그 분해산물인 DPhT와 MPhT는 검출되지 않았다. 외국의 여러 해안내 TPhT 농도와 비교하면, TBT 농도는 유사한 값을 보이는데 반해 TPhT의 농도는 낮은 수준이다 (Wade *et al.* 1988, Fent and Hunn 1991, Hung *et al.* 1998). 또한 TBT 농도 값이 조선소에 인접한 정점인 O1과 O2에서 높는데 반해 TPhT는 검출되지 않았으며, 거리에 따른 농도구배도 보이지 않는다. 진해만에서 조사된 Shim 등(1998)의 결과에서도, 대형 조선소 인근지역과 소형 항구 등의 지역 간의 TPhT 농도는 뚜렷한 차이를 보이지

Table 3. The results of analysis of organotins in systers (*Crassostrea gigas*) in Okpo Bay, Korea

Concentrations (ng Sn/g dry wt.)	TBT	DBT	MBT	Σ BTs ^a	TPhT
Min-Max	387~1,190	55~763	31~326	473~2,184	ND~52
Percent composition ^b (%) (mean \pm SD)	60 \pm 13	28 \pm 10	12 \pm 4	100	100

^a Σ BTs, TBT+DBT+MBT

^b Percent composition, $[\text{TBT (or DBT, MBT)}] / [\Sigma\text{BTs}] \times 100$

ND, not detectable

The concentrations of DPhT and MPhT are below detection limit.

않는다. TPhT가 TBT 보다 상대적으로 높은 K_{ow} 값 (TPhT, 4.1; TBT, 3.1)을 가지며 (Thompson *et al.* 1985), 생물체 내에서 그 반감기가 길고(Horiguchi *et al.* 1995) 높은 생물농축계수를 보인다(Fent and Hunn 1991) 점을 고려하면, 만내 조선소에서 사용하는 페인트 중 TPhT의 함유량이 극미하고 혹은 TPhT가 함유된 페인트가 대형선박보다는 소형선박에 주로 사용됨으로써 TBT와는 다르게 조선소로부터의 농도구배의 경향을 보이지 않을 가능성이 있는 것으로 판단된다.

참굴 시료내 TBT 구성비는 44~82%의 범위로 DBT와 MBT 보다 높다. 굴은 게, 어류, 새우류 및 복족류에 비해 TBT를 대사하는 능력이 낮아 유기주석화합물을 다량 축적하며 특히 TBT의 함량이 높은 것으로 보고되었다 (Lee 1986, Bryan *et al.* 1989).

굴시료와 동시에 채수된 해수시료내 유기주석화합물의 농도로 계산된 TBT 화합물이 생물농축계수(BCF, biological concentration factor = 참굴내 TBT 농도×100/해수내 TBT 농도)는 $9.7 \times 10^3 \sim 3.6 \times 10^4$ 의 범위를 보이며, 기존의 다른 조사에서와 유사한 수준을 나타냈다 (Fent and Hunn 1991, Tolosa *et al.* 1992, Shim *et al.* 1998).

퇴적물, 해수, 굴의 3가지 매질의 분석을 통해 조사한 옥포만 내 유기주석화합물은 높은 농도를 보이고 있다. 만의 입구가 의해 열려 있어 해수의 순환이 활발하여 조선소로부터 3 km 떨어진 곳에서는 퇴적물 중의 TBT 농도가 50 ng/g이하로 낮아지나 만의 중간을 가르는 방파제로 인해 안쪽의 해수 순환이 원활하지 못하게 되어 TBT 농도가 높은 값을 보이고 있다. 국내의 대부분의 중·소형 조선소들이 기상의 변화에 따른 파도의 영향을 적게 받는 개방되지 않는 곳에 위치한다. 따라서 TBT 오염에 있어 옥포만과 같은 대규모의 조선소와 함께 규모가 작은 조선소들 역시 관찰해야 할 중요한 부분이라 사료된다. 해수내 TBT 값이 수십 ng/l 수준이나 고등의 임포섹스와 같은 생물의 생리에 영향을 미치는 농도값 이상이므로 만 내의 TBT 오염에 대한 관심과 대책이 필요한 지역이라 판단된다. 유럽과 미국 등의 여러 나라들이 1970년대 이후부터 TBT 오염에 대한 관심을 가지고 꾸준히 조사해온 반면, 우리나라의 경우 TBT 오염에 대해 관심을 기울인 것은 불과 수 년에 불과하다. 또한 TBT 화합물이 국내에서 소모되었거나 혹은 소모되고 있는 양에 대한 자료 역시 미비한 실정이다. 따라서 국내의 TBT 오염 현황과 그 추세에 대한 장기적이고 체계적인 연구가 필요하다고 판단된다.

인용문헌

Avery, S.V., G.A. Codd and G.M. Gadd. 1993. Biosorption of tributyltin and other organotin compounds by cyanobacteria and microalgae. *Appl. Microbiol. Biotech.* 39: 812-817.

Beaumont, A.R. and M.D. Budd. 1984. High mortality of the larvae of the common mussel at low concentrations of tributyltin. *Mar. Poll. Bull.* 15: 402-405.

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.

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., T.E. Gibbs, L.G. Hummerstone and G.R. Burt. 1989. Uptake and transformation of ^{14}C -labelled tributyltin chloride by the dogwhelk, *Nucella lapillus*: Importance of absorption from the diet. *Mar. Environ. Res.* 28: 241-245.

Craig, P.J. 1986. Organotin compounds in the environment. In P.J. Craig (ed.). *Organometallic compounds in the environment: Principles and reactions.* Longman Group Limited, pp. 111-159.

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: 50-57.

Dowson, P.H., J.M. Bubb and J.N. Lester. 1993. A study of the partitioning and absorptive behavior of butyltins in the aquatic environment. *Appl. Organomet. Chem.* 7: 623-633.

Evan, S.M., A. Hutton, M.A. Kendall and A.M. Samosir. 1991. Recovery in populations of dogwhelks *Nucella lapillus* (L.) suffering from imposex. *Mar. Poll. Bull.* 22: 331-333.

Fent, K. and J. Hunn. 1991. Phenyltins in water, sediment, and biota of freshwater marinas. *Environ. Sci. Technol.* 25: 956-963.

Hario, H., M. Fukushima, Y. Yamamoto, S. Kawai and M. Miyazaki. 1998. Contamination of butyltin and phenyltin compounds in the marine environment of Otsuchi Bay, Japan. *Environ. Pollut.* 101: 209-214.

Higashiyama, T., H. Shiraishi, A. Otsuki and S. Hashimoto, 1991. Concentrations of organotin compounds in blue mussels from the wharves of Tokyo Bay. *Mar. Pollut. Bull.* 22: 585-587.

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. 1995. Imposex in Japanese gastropods (Jeogastropoda and Mesogastropoda): effects of tributyltin and triphenyltin from antifouling paints. *Mar. Pollut. Bull.* 31: 149-157.

Hung, T.C., T.Y. Lee and T.F. Liao, 1998. Determination of butyltins and phenyltins in oysters and fishes from Taiwan coastal waters. *Environ. Pollut.* 102: 197-203.

Ko, M.M.C., G.C. Bradley, A.H. Neller and M.J. Broom. 1995. Tributyltins concentration of marine sediments of Hong Kong.

- Mar. Pollut. Bull. 31: 249-253.
- Krone, C.A., D.W. Brown, D.G. Burrows, S.L. Chan and U. Varanasi. 1989. Butyltins in sediment from marians and waterways in Puget Sound, Washington State, USA. Mar. Pollut. Bull. 20: 528-531.
- Langston, W.J., G.R. Burt and Z. Mingjiang. 1987. Tin and organotin in water, sediments, and benthic organism of Poole Harbour. Mar. Pollut. Bull. 18: 634-639.
- Laughlin R.B. 1986. Bioaccumulation of tributyltin: The link between environment and organism. Oceans '86 Proceedings of the Third International Organotin Symposium, Vol. 4, Institute of Electrical and Electronics Engineers, New York, pp. 1206-1209.
- Lawler, I.A. and J.C. Aldrech. 1987. Sublethal effects of bis (tri-n-butyltin) oxide on *Crassostrea gigas* spat. Mar. Poll. Bull. 18: 274-278.
- Lee, R.F. 1986. Metabolism of bis(tributyltin) oxide by estuarine animals. Oceans '86 Proceedings of the Third International Organotin Symposium, Vol. 4, Institute of Electrical and Electronics Engineers, New York, pp. 1165-1170.
- 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.
- Maguire, R.J. 1991. Aquatic environmental aspects of non-pesticidal organotin compounds. J. Wat. Pollut. Res. 26: 243-360.
- Page, D.S., C.C. Ozbal and M.E. Lanphear. 1996. Concentration of butyltin species in sediments associated with shipyard activity. Environ. Pollut. 91: 237-248.
- 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.
- Sarradin, P.-M., A. Astruc, R. Sabrier and M. Astruc. 1994. Survey of butyltin compounds in Arcachon Bay sediments. Mar. Pollut. Bull. 28: 621-628.
- Seligman, P.E., 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.E., A.O. Vakirs, P.M. Stang and R.F. Lee. 1988. Evidence for rapid degradation of tributyltin in marina. Mar. Poll. Bull. 19: 531-534.
- Shim, W.J., J.R. Oh, S.H. Kang, J.H. Shim and S.H. Lee. 1998. Accumulation of tributyl- and triphenyltin compounds in pacific oyster, *Crassostrea gigas*, from the Chinhae Bay system, Korea. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 35: 41-47.
- Shim, W.J., J.R. Oh, S.H. Kang, J.H. Shim and S.H. Lee. 1999. Horizontal distribution of butyltins in surface sediments from an enclosed bay system, Korea. Environ. Pollut. 106: 351-357.
- Stallard, M.O., S.Y. Cola and C.A. Dooley. 1989. Optimization of butyltin measurements for seawater, tissue, and marine sediment samples. Applied Organometallic Chem. 3: 105-114.
- Stang, P.M., and P.F. Seligman. 1986. Distribution and fate of butyltin compounds in the sediment of San Diego Bay. Oceans '86 Proceedings of the Third International Organotin Symposium, Vol. 4, Institute of Electrical and Electronics Engineers, New York, pp. 1256-1261.
- 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. Oceans '86 Proceedings of the Third International Organotin Symposium, Vol. 4, Institute of Electrical and Electronics Engineers, New York, pp. 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. and S.J. de Mora. 1990. A review of the degradation of tri(n-butyl)tin in the marine environment. Environ. Technol. 11: 565-570.
- Thompson, J.A., M.G. 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, Ottawa, Canada, 284 p.
- Tjabbes, C.T.H., J.F. Kemp and J.P. Boon. 1994. Imposox in whelks (*Buccinum undatum*) from the Open North Sea: Relation to shipping traffic intensities. Mar. Poll. Bull. 28: 311-313.
- Tolosa, I., L. Merlini, N. de Bertrand, J.M. Bayona and J. Albaiges. 1992. Occurrence and fate of tributyltin and triphenyltin compounds in western Mediterranean Coastal Enclosures. Environ. Technol. and Chem. 11: 145-155.
- Valkirs, A.O., P.F. Seligman and R.F. Lee. 1986. Butyltin partitioning in marine waters and sediments. Oceans '86 Proceedings of the Third International Organotin Symposium, Vol. 4, Institute of Electrical and Electronics Engineers, New York, pp. 1165-1170.
- Wade, T.L., B.G. Romero and J.M. Brooks. 1988. Tributyltin contamination in bivalves from United States Coastal Estuaries. Environ. Sci. Technol. 22: 1488-1493.
- Wuertz, S., K.E. Miller, M.M. Doolittle, J.F. Brennan and J.J. Cooney. 1991. Butyltins in estuarine sediments two years after tributyltin use was restricted. Chemosphere 22: 1113-1120.

(2000년 8월 8일 접수; 2001년 1월 19일 채택)

Distribution of Organotin Compounds in Sediments, Seawater and Oysters (*Crassostrea gigas*) in Okpo Bay

Hong, Sang Hee, Won Joon Shim*, Soo Hyung Lee* and In-Sook Lee

Department of Biological Science, Ewha Womans University, Seoul 120-750, Korea

*Korea Ocean Research and Development Institute, Ansan, P.O. Box 29, Seoul 425-600, Korea**

ABSTRACT: Tributyltin, triphenyltin and their degradation products were quantitatively determined in sediments, seawater, and oysters (*Crassostrea gigas*) collected from Okpo Bay, Korea where a huge shipyard was located. The concentrations of TBT in sediment and oyster were in the range of 5~2,650 ng/g and 387~1,190 ng/g (as tin on a dry weight basis), respectively. In seawater, it ranged from 19 to 84 ng/l. The distribution of TBT compound showed negative gradient from inner to outer bay, which indicates that the shipyard is the point source of TBT contamination in the bay. The contribution of TBT to butyltin concentration in sediment was above 57%. The pattern of TBT distribution was influenced by waterbreak transected the bay. TPhT concentration in oyster ranged from nd (not detected) to 52 ng Sn/g dry wt., whereas that in sediment and seawater was below detection limit. The biological concentration factor (BCF) in oyster was 1.1×10^4 .

Key words: Okpo Bay, Organotin, Oyster, Seawater, Sediment
