

광양만내 유기주석화합물의 해수, 퇴적물, 생물중 농도 및 분포 상관관계

김규용 · 박미옥*
부경대학교 해양학과

Evaluation of Butyltin Compounds and its Distribution Among Seawater, Sediment and Biota from the Kwangyang Bay

Gue Yoong KIM and Mi-Ok PARK*

Dept. of Oceanography, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea

Seawater, sediment and biota in the Kwangyang Bay were analyzed by gas chromatography/quartz furnace atomic absorption spectroscopy (GC-QFAAS) to investigate concentrations and distribution pattern of butyltin compounds (TBT, DBT, MBT) during February, April and July, 1996. Marine biota analyzed were *Tapes japonicus* and *Crassostrea gigas*. The concentrations of tributyltin (TBT) in seawater were in the range of ND-15.7 ng/L for the surface and ND-68.5 ng/L for the bottom. The highest concentration of TBT in seawater was detected in April for the both, surface and bottom water. The maximum value of $TBT_{(bottom)} / TBT_{(surface)}$, 3.6 in April showed the increased input of TBT from the surface water in April compared to February (2.1) and July (0.9). The concentrations of TBT in the sediment were in the range of ND-8.5 ng/g dry wt. The highest concentration of TBT in the sediment was measured in July. This result seems to attributed to the removal of TBT from water column via sorption onto particulate matters to the relatively undisturbed underlying sediment and increased input of TBT by increased fluxes of detritus of marine plankton after spring bloom, in July. The mean values of partitioning coefficient (K_d) of TBT between seawater and sediment were 3.0×10^3 (February), 7.4×10^3 (April) and 9.4×10^3 (July). The concentrations of TBT in biosamples were in the range of ND-93.30 ng/g dry wt. (*T. japonicus*) and ND-138.53 ng/g dry wt. (*C. gigas*). The seasonal variation of TBT contents in biota was remarkable. The K_b (biological concentration factor) was $7-41 \times 10^3$ for *T. japonicus*, and $5-34 \times 10^3$ for *C. gigas*. The measured TBT concentrations in seawater in the study area was sufficient to cause the imposex of shellfish and to retard the growth of aquatic organisms including oyster upon chronic exposure.

Key words: Organotin compounds, TBT, Coastal waters, Sediments, Bivalves

서 론

1960년대부터 본격적으로 선박 및 해양구조물의 부착생물방지제로 사용된 유기주석화합물은 자체 독성을 이용하여 선체 하단에 해양 동·식물이 부착되는 것을 방지하기 위해 사용되어 왔다. 이전에 사용되던 아산화동 (Cu_2O)과 달리 용출 시 요철이 발생하지 않아 항해를 감속시키지 않기 때문에, 연료 절감효과를 나타내는 경제적인 이유로 더욱 많이 사용되었다. 이 외에도 유기주석화합물은 가공 시 분자구조 변화 방지를 위해 사용되는 PVC 안정제를 비롯해 농업과 산업에 다양한 용도로 사용되어 왔다 (Clark et al., 1988). 이와 같은 산업적인 사용이 증가하면서 환경에 미치는 영향에 대한 관심이 고조되어 왔다. 유기주석화합물이 비표적생물 (non-target organisms)에 미치는 영향이 크다는 것은 1980년대 초에 프랑스 Arcachon만 굴양식에 막대한 경제적 손실을 입힌 집단 폐사의 원인이 오손방지도료에 포함된 TBT (Tributyltin)라는 것이 밝혀지면서 널리 알려지게 되었다 (Alzieu, 1991). 이에 세계 각국에서는 이미 TBT사용을 금지하거나 사용량을 제한하는 법규를 제정하여 환경오염에 적극 대처하고 있다. 이러한 규제 때문에 이들 나라의 해수, 연안 퇴적물 및 생물체에서의 TBT 농도가 현

격히 감소하였으나, 규제 후에도 수 년간 퇴적층의 농축된 TBT의 재용출을 통해 해수 중 잔류농도는 계속 관측되었다 (Valkirs et al., 1991; Huggett et al., 1992; Evans et al., 1995).

최근 국내의 경우 황 (1994), Shim (1996)에 의해 진해만에서, 홍 (1996)에 의해 옥포만에서 해수, 퇴적물 및 생물에서 TBT의 잔류농도가 보고되었고, Park et al. (1996)이 1994년 광양만에서 해수, 퇴적물 및 생물에서의 TBT에 관해 보고한 바가 있으나, 국내 해양 환경에서 TBT의 거동에 대해서는 거의 연구가 이루어지지 않았다. 이 연구는 우리나라의 연안 해역 중 급속한 임해 산업개발로 인하여 많은 선박의 빈번한 출입으로 오염이 심화되고 있다고 생각되는 광양만 내에서 TBT 분포 양상과 해수, 퇴적물 및 바지락 (*Tapes japonicus*)과 굴 (*Crassostrea gigas*) 중의 TBT를 비롯한 DBT (Dibutyltin), MBT (Monobutyltin)의 분석을 통해 잔류되고 있는 이들 화합물에 대한 농도 분포와 TBT의 각 matrix 중 분배계수를 통한 유기주석화합물의 거동과 해수, 생물로부터 제거되는 주요한 분해경로에 대해 알아보고자 한다.

재료 및 방법

광양만 내만의 12개 정점에서 1996년 2월, 4월, 7월에 시료 채취 및 현장관측을 하였다 (Fig. 1). 해수는 표면 미세층과의 혼합을

*Corresponding author: mopark@mail.pknu.ac.kr

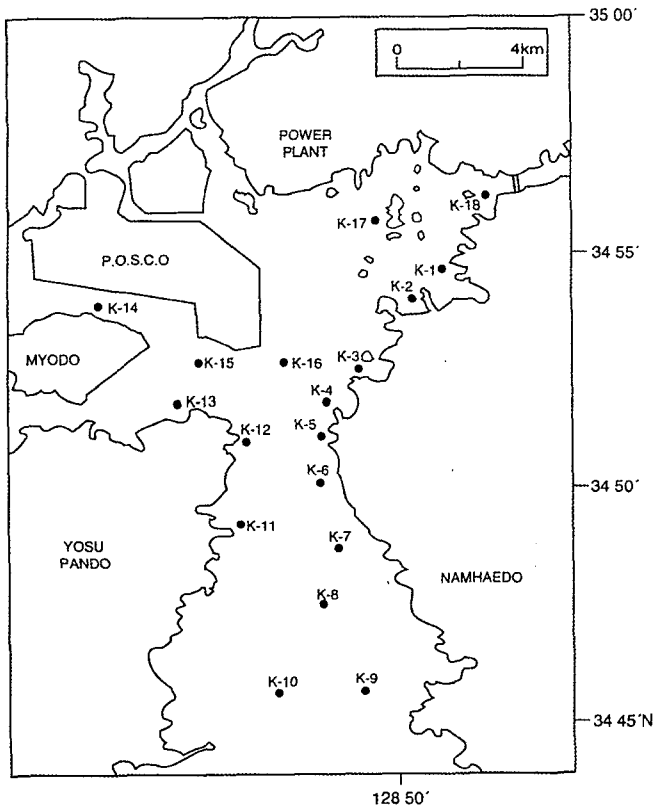


Fig. 1. Location of sampling sites in the Kwangyang Bay.

막기 위하여 수면 아래 0.5 m 수층의 표층수와 퇴적층 바닥에서 1 m 상부의 저층수를 Van Dorn sampler를 이용하여 채수하였고, 퇴적물은 9개 정점에서 gravity corer를 이용하여 표면에서 5 cm 까지만 취하여 분석에 이용하였다. 생물시료는 선정된 정점에서 가장 가까운 양식장에서 채취하여 dry ice를 넣은 ice box에 넣어 실험실로 운반하였다. 생물시료의 채집 정점은 해수, 퇴적물 채집 정점에서 인접한 양식장에서 채집했으므로 해수나 퇴적물 채집 정점에서 채집된 생물시료와 일치하지 않았다.

해수는 한 정점에서 5 L를 갈색 유리병에 채수 하였으며, Meinema et al. (1978)에 의해 보고된 방법을 수정하여 사용하였다. 여과되지 않은 해수시료는 HBr (48%)로 pH 1 정도로 고정시키고, 0.05% tropolone/benzene 용매 40 mL를 첨가한 후 1 L 분액 깔때기에서 약 30회 흔들어 준 후, 8시간 이상 방치하고 유기층만을 분리하여 250 mL 등근 플라스크에 담았다. 등근 플라스크에 담긴, 분리된 유기층은 회전식 증발기를 이용하여 2 mL로 농축시키고 15 mL centrifuge tube로 옮겼다. 등근 플라스크는 2 mL benzene으로 씻어 centrifuge tube에 첨가한다. 농축액에 1.5 mL Grignard 시약을 가한 후 200번 힘차게 흔들어주고, 30분 후 0.5 M 황산으로 과량의 Grignard 시약을 제거하고, 시료를 질소가스로 농축시키고, 농축된 시료는 무수 황산염으로 건조시킨 후 GC-QFAAS로 TBT, DBT, MBT 성분을 분석하였다. GC-QFAAS의 분석조건은 Park et al. (1996)과 동일한 조건하에서 분석하였다. 퇴적물은 약 20 g의 시료에 glacial acetic acid를 가하여 1시간

정도 shaker로 교반시키고, 이 혼합물에 0.3% tropolone-benzene : hexane (2:1) 용매 30 mL와 증류수 120 mL를 첨가한 후 4시간 흔들어 주었다. 원심분리기에서 혼합 후 위층만 분액 깔때기로 옮긴다. 유기상을 분리하고 회전증발기로 5 mL로 농축하였다. 추출된 시료의 분석 방법은 위 해수와 같은 방법으로 분석하였다.

생물시료는 이 지역에서 주요한 상업적인 종인 바지락 (*Tapes japonicus*)과 참굴 (*Crassostrea gigas*)를 선택하였다. 생물시료 10 g을 ground cock test tube로 옮긴 후 10 mL의 TMHA ((CH₃)₄NOH)를 가하여 혼합하고, 온수 (60°C)에서 1시간 정도 중탕한 후 pH 1로 산성화하였다. 이 혼합물에 NaCl 3.0 g과 0.3% tropolone-ethylacetate : hexane (3:2)를 15 mL 첨가하여 1시간 정도 흔들어 혼합시킨 후 원심분리하고 10 mL의 유기상을 pipette로 colorimetric tube로 옮겼다. 질소가스로 약 5 mL로 농축시키고 이후의 절차는 위의 해수나 퇴적물과 같은 방법으로 분석하였다.

검량선의 회귀상관계수는 TBT, DBT, MBT 각각 0.98345, 0.98597, 0.98205로 정하였고, 최소 검출한계는 noise level의 두배로 계산되었으며 최소 검출한계값 (LDL)은 각각 0.1068 ng (TBT), 0.1708 ng (DBT), 0.3966 ng (MBT)이었다.

Fluorometer를 이용한 chlorophyll *a* (chl. *a*)측정을 위해서 표층수 250 mL를 공경 0.45 μm Whatman membrane 여과지로 현장에서 여과하고, 여과가 끝나기 직전 1% 탄산마그네슘 1 mL를 여과지에 투입시켜 여과지를 분석시까지 냉동 보관하였다. 분석을 위하여 여과지를 90% acetone 10 mL를 주입하여 냉암소에서 24 시간 동안 색소를 추출한 후, 2000 rpm으로 10분간 원심분리시켜 상등액을 fluorometer (Turner Designs Model 10)를 이용하여 5% 염산액 3~4 방울을 첨가하기 전과 후의 형광값을 측정하였다 (Holm-Hansen et al., 1965).

Komar (1980)의 침강속도 계산식에 (1) 의하면, *Skeletonema costatum*과 같은 원통형 식물플랑크톤 사체의 침강속도는 대략 0.1~1.8 m/day로 알려져 있다. 연구해역인 광양만의 수심을 고려할 때 (5~20 m), 봄철 증식 이후 식물플랑크톤 사체의 침강에 걸리는 시간은 대략 약 20~30일 정도로 추정하였다.

$$W = 0.0790 \cdot 1/u \cdot (Ps - P) \cdot g \cdot L^2 \cdot (L/D)^{-1.664} \quad (1)$$

W: settling velocity (cm/sec)

D: diameter

U: coefficient of dynamic viscosity (g/cm · sec)

Ps: density of particles (g/cm³)

P: density of fluid (g/cm³)

g: gravity of earth (cm/sec²)

L: chain length (cm)

생물농축인자 (K_b , biological concentration factors)란 생물체내의 농도를 주변 해수의 농도로 나눈 것을 말하며, 주변 해수로부터 각 생물의 종류에 따라 체내 축적의 정도를 알아보기 위해 계산하였다. 분배계수 (K_d)는 Tolosa (1992)에 의해 정의된 값으로 각 matrix 중의 TBT 농도의 비로써 나타내며, 생태계에서 이 화합물의 분배 정도를 알아보기 위해 계산하였다.

결과 및 고찰

1. 해수 중 유기주석화합물

표층수 중 유기주석화합물의 분석 결과는 Table 1에 나타내었다. 해수 환경속에서 TBT는 미생물에 의한 분해와 광분해의 경로를 거쳐 유기 잔기인 세 개의 butyl 잔기가 차례로 떨어져 나가 각각 DBT와 MBT로 분해되는 것으로 알려져 있다. 독성이 가장 강한 TBT는 유기주석화합물이 검출된 모든 정점에서 발견되었고, 표층수 중 2월의 TBT 평균 농도는 1.3 ng/L, 4월의 TBT 평균 농도는 3.2 ng/L, 7월의 TBT 평균 농도는 2.9 ng/L로 측정되었다. TBT의 농도는 4월에 가장 높았고, 정점별로 최대 농도는 4월에 K-1에서 관측된 15.7 ng/L이었다. 해수 중 TBT 농도가 0.5 ng/L 이하일 때는 생물에 영향이 없는 것으로 알려져 있다 (Gibbs et al., 1988). 광양만의 경우, 조사 기간동안 유기주석화합물의 TBT의 잔류농도는 모든 정점에서 이 값을 초과하는 것으로 확인되었다. 또한 영국 등 선진국에서 설정한 해수 중 규제 농도인 2 ng/L을 초과하는 정점이 30% 이상이었다. 이는 지중해 연안의 패류 양식장에서 측정된 TBT (<2~17 ng/L) 농도 (Gabrielides et al., 1990)와 중국의 Dalian Harbor (2.17 ng/L)와 유사한 수준이며 (Guolan and Yong, 1995), 국내 연구자에 의해 조사된 진해만 (Shim, 1996)의 18 ng/L와 옥포만 (홍, 1996)의 19~85 ng/L에 비교하면 현저하게 낮은 수준이다. 동일한 해역에서 조사한 1994년 자료 (Park et al., 1996)와 (3.1~16.6 ng/L) 비교했을 때 유사한 수준의 농도이다.

정점별로 보면 2월 중 높은 TBT 농도를 보인 곳은 K-1, K-4, K-15, K-16, K-18 정점으로 모두 1.5 ng/L 이상의 값을 나타내었다. 이 정점들은 밀집된 양식장과 선박의 출입이 많은 정점이다. 4월 중 표층수의 TBT 농도는 정점 K-1, K-16에서 10 ng/L 이상의 농도로 측정되었다. 이 값은 같은 정점의 2월의 측정치에 비해 5~6배 증가한 농도이다. 7월 중 표층수의 TBT 농도는 정점 K-1에서

10 ng/L 이상으로 4월과 비슷한 수준이며, 정점 K-6, K-8, K-18에서 3 ng/L 이상의 값을 나타내었다. 조사기간 동안 항상 높은 TBT 농도를 보인 정점 K-1은 다른 정점에 비해 반폐쇄적인 지리적 조건으로 해수 순환이 원활히 이루어지지 않는 정점이다. 이러한 해수 순환이 정점 K-1의 TBT 농도에 영향을 준 것으로 보인다. 양식장이 밀집되어 있으며 선박의 출입과 정박이 잦은 내만쪽 정점이 외해쪽 정점에 비해 유기 주석 화합물의 농도가 높았고, 외해쪽 정점은 검출한계 이하의 매우 낮은 농도로 유기주석화합물의 오염이 미치지 않는 해역으로 조사되었다.

DBT의 농도는 TBT 농도와 비슷하거나 높은 수준으로 측정되었다. DBT의 최대 농도는 4월에 K-1에서 측정된 11.7 ng/L이었다. 그러나, DBT의 평균 농도는 7월 중 가장 높았으며, 이는 표층수 중 TBT의 분해가 활발히 진행되고 있음을 보여준다. DBT의 분해가 진행되면 butyl 유기 잔기가 한 개 더 떨어져 나가 MBT가 되는데, 조사 기간 중 MBT의 농도도 7월 중 가장 높았다. 표층수 중 MBT의 2월의 평균 농도는 1.1 ng/L, 4월에는 2.0 ng/L, 7월에는 2.3 ng/L로 측정되었다. 7월 중 표층수의 TBT 농도는 평균값으로 보아 2월에 비해 높고 4월에 비해서는 낮은 농도로 관측되었으나, DBT와 MBT의 농도는 연구 기간 중 7월이 가장 높아, 2월과 4월에 비해 해수 중 TBT의 분해가 가장 활발히 일어나고 있음을 시사한다. 이는 여름철 증가된 일조량으로 인한 광분해가 주요한 요인으로 작용한 결과로 보인다.

저층수 중 유기주석화합물의 결과는 Table 2에 나타내었다. TBT는 유기주석화합물이 검출된 모든 정점에서 검출되었고, 2월 중 TBT의 평균 농도는 2.8 ng/L, 4월 중 TBT의 평균 농도는 11.6 ng/L, 7월 중 TBT의 평균 농도는 2.6 ng/L로 관측되었다. 이러한 2월과 4월의 저층수의 TBT 농도는 표층수의 평균농도와 비교하여 약 2~3배 이상 높은 농도이다. 반면 7월 중엔 저층수의 TBT 농도가 표층수에 비해 오히려 약 10% 정도 감소하였다. 표층과 저층간 TBT의 분배를 $TBT_{(bottom)}/TBT_{(surface)}$ 로 계산하여 보면, 2월의 2.1과 7월의

Table 1. Butyltin compounds concentrations in the surface water from Kwangyang Bay, 1996 (ng Sn/L)

Station No.	February			April			July		
	TBT	DBT	MBT	TBT	DBT	MBT	TBT	DBT	MBT
K-1	2.7	1.9	3.0	15.7	11.7	7.9	10.2	10.9	11.0
K-2	1.0	ND	ND	1.6	ND	ND	1.4	ND	ND
K-4	2.5	3.0	1.8	1.6	2.0	1.8	2.3	3.2	3.9
K-6	1.3	1.5	1.8	2.6	2.0	2.6	3.4	4.6	6.2
K-8	1.0	1.0	ND	1.7	ND	ND	3.5	ND	ND
K-9	0.8	0.6	ND	0.8	ND	ND	2.9	ND	ND
K-10	0.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
K-13	ND	ND	ND	1.5	1.0	0.6	1.5	2.2	4.4
K-14	ND	ND	ND	1.3	1.2	1.2	1.9	1.8	1.4
K-15	1.7	1.6	0.7	1.2	1.0	1.5	1.2	1.5	1.6
K-16	1.7	1.1	1.5	10.9	4.7	7.9	2.8	2.7	2.0
K-18	2.5	4.3	4.0	ND	ND	ND	3.3	1.0	1.8
Range	ND-2.7	ND-4.3	ND-4.0	ND-15.7	ND-11.7	ND-7.9	ND-10.2	ND-10.9	ND-11.0
Mean±SD	1.36±0.88	1.31±1.28	1.26±1.20	3.26±4.85	2.04±3.31	2.12±2.79	2.88±2.53	2.38±3.03	2.82±3.17

*ND, not detected.

Table 2. Butyltin compounds concentrations in the bottom water from Kwangyang Bay, 1996 (ng Sn/L)

Station No.	February			April			July		
	TBT	DBT	MBT	TBT	DBT	MBT	TBT	DBT	MBT
K-1	1.7	ND	ND	39.1	14.9	17.8	6.0	ND	1.8
K-2	NA**	NA	NA	8.9	66.3	ND	1.7	1.9	0.8
K-4	2.9	3.0	ND	1.5	1.4	0.9	ND	ND	ND
K-6	14.4	19.2	ND	0.9	0.9	0.8	2.2	1.1	2.0
K-8	0.9	ND	ND	ND	ND	ND	6.7	6.7	16.0
K-9	NA	NA	NA	0.4	ND	ND	2.1	1.3	1.3
K-10	2.1	6.6	4.4	NA	NA	NA	3.3	2.2	2.7
K-13	1.3	ND	ND	1.0	1.1	1.8	1.8	2.3	1.7
K-14	ND	ND	ND	1.4	ND	ND	NA	NA	NA
K-15	1.2	1.6	1.6	1.7	1.5	1.5	1.0	0.8	ND
K-16	ND	ND	ND	68.5	39.1	21.3	4.3	4.8	3.8
K-18	3.2	ND	ND	4.0	1.5	1.5	ND	ND	ND
Range	ND-14.4	ND-19.2	ND-4.4	ND-68.5	ND-66.3	ND-21.3	ND-6.7	ND-6.7	ND-16.0
Mean±SD	2.79±4.21	3.14±6.01	0.92±1.28	11.59±22.02	11.56±21.64	4.29±7.60	2.66±2.20	1.96±2.07	2.84±4.49

*ND, not detected; **NA, not analysed.

0.9에 비해 4월의 경우, 3.6으로 가장 높았다. 이는 표층의 해수로부터 TBT의 공급이 가장 4월이 높은 것으로 보인다. 저층수 중 TBT의 최대 농도는 4월에 K-16 정점에 관측된 68.5 ng/L이었다. 저층수에서 TBT의 수평적인 분포 양상은 표층수에서의 분포 양상을 반영하였다. TBT의 각 정점간 농도차는 4월이 가장 크며, 2월과 7월에는 적었다. 저층수 중 DBT의 최대 농도는 4월에 K-2 정점에서 관측된 66.3 ng/L이었다. 저층수의 분해산물 농도가 미검출로 나타난 정점이 표층수에 비해 다소 증가하였고, 전반적으로 TBT의 농도가 가장 낮은 2월 중 이러한 경향이 더욱 두드러졌다. DBT의 경우, 2월 중 검출되지 않은 정점이 10개 정점 시료 중 6개 정점이었다. MBT의 최대 농도는 4월에 K-16 정점에서 관측된 21.3 ng/L이었다. 2월 중 저층수의 MBT는 10개의 조사된 정점 중 8개 정점이 미검출로 표층수에 비해 해수 중 분해가 활발하지 않은 것을 알 수 있다. 표층수에 비해 광분해에 의한 분해가 상대적으로 미약한 것과 2월 중 낮은 수온에 의한 미생물 분해가 약화된 결과로 보인다. 따라서 저층에 서식하는 해양생물의 경우, TBT오염에 의한 영향이 표층에서 보다 더욱 크게 받을 가능성이 있다.

전반적으로 광양만에서 측정된 TBT의 농도는 패류의 imposex를 유발시킬 수 있는 2 ng/L 이상의 농도가 (Bryan et al., 1989) 2월의 표층수를 제외한 조사 기간동안 약 30% 이상의 정점에서 측정되었다. 그러나 인접한 정점이라도 정점별 잔류농도의 차이는 크게 나타났다. 이와 같은 조건 하에서 장기간 노출될 경우, 해양생물의 성장저해나 굴의 패각이 두꺼워지는 등의 기형이 유발될 수 있는 수준의 TBT가 해수 중에 존재하는 것으로 보인다.

2. 퇴적물 중 유기주석화합물

광양만의 9개 정점에서의 퇴적물 시료 중 유기주석화합물의 결과는 Table 3에 나타내었다. 광양만의 경우, 퇴적물 중에 사질의 함유량이 높은 곳에서는 시료 채취가 불가능하거나, 분석 후에도 TBT 잔류량이 매우 낮게 측정되었다. 측정된 TBT의 최대 농도는

7월에 K-4 정점에서 관측된 8.5 ng/g dry wt.이었다. 퇴적물에서의 TBT의 평균 농도는 2월과 4월에 각각 4.0 ng/g dry wt.와 2.3 ng/g dry wt.이고, 7월에는 4.2 ng/g dry wt.으로 7월의 퇴적물 중 TBT의 평균 농도가 높은 편이다. 퇴적물의 유기 주석 화합물 중 주요종은 모든 정점에서 TBT이고 퇴적물 중 TBT 농도는 해수중 TBT 농도의 $10^2 \sim 10^4$ 배의 농도를 보여 주었다. 해수 중 농도에 비해 퇴적물의 TBT 농도가 높은 것은 퇴적물에 대한 TBT의 소수성에 의한 입자 물질에 대한 흡착과 이들 입자 물질의 축적에 의한 농축 그리고 퇴적환경에서 TBT의 안정성 때문인 것으로 조사된 바 있다. TBT의 반감기는 해수에서는 7일~20주 정도이나, 퇴적물에서는 수개월에서 수년 정도로 퇴적물보다 해수 중에서 분해가 빨리 일어난다 (Fent et al., 1991; Lee et al., 1989; Maguire and Tkacz, 1985). 이것은 TBT 분해가 주로 광분해, 생분해에 의해 분해되는데 퇴적물에서는 산소가 부족한 혐기성 상태로 미생물의 활동이 억제되고 빛이 해수에 비해 부족하여 광분해가 느리기 때문이다 (Maguire and Tkacz, 1985; Lee et al., 1989). 또 TBT는 물에 대한 낮은 용해도와 지방에 잘 녹는 소수성 때문에 주로 입자성 유기 물질에 흡착된 후 빠르게 퇴적되어 해수 중에서 제거된다.

퇴적물에서 DBT는 4월에 K-4 정점에서만 관측되고 나머지는 검출한계 이하로 측정되었다. 분석한 퇴적물에서 MBT는 모두 검출한계 이하로 측정되었다. 분해산물인 DBT와 MBT의 농도는 검출한계 이하이거나 매우 낮은 값으로 측정되어 퇴적물 내에서 유기주석화합물이 매우 안정함을 알 수 있었다. 외국에 비해 TBT는 매우 낮은 농도를 보였고, 중국의 Dalian Harbor와는 유사한 농도를 보였다 (Guolan and Yong, 1995). 1994년 같은 해역에서 조사된 TBT 농도에 비해 겨울과 봄철의 경우는 유사하나, 여름철 측정치는 현저히 감소하였다.

3. 해수 중 유기입자물질에 의한 TBT의 제거

퇴적물에서 TBT의 농도는 해수와 달리 2월과 4월에 비해 7월에

Table 3. Butyltin compounds concentrations in the sediment from Kwangyang Bay, 1996 (ng Sn/g dry wt.)

Station No.	February			April			July		
	TBT	DBT	MBT	TBT	DBT	MBT	TBT	DBT	MBT
K-1	4.0	ND	ND	4.1	ND	ND	8.1	ND	ND
K-2	2.6	ND	ND	4.5	ND	ND	1.3	ND	ND
K-4	5.3	ND	ND	3.0	1.5	ND	8.5	ND	ND
K-9	3.4	ND	ND	ND	ND	ND	NA	NA	NA
K-10	5.8	ND	ND	3.8	ND	ND	5.8	ND	ND
K-13	NA	NA	NA	4.6	ND	ND	6.0	ND	ND
K-14	NA	NA	NA	1.0	ND	ND	2.7	ND	ND
K-15	0.91	ND	ND	ND	ND	ND	1.0	ND	ND
K-16	6.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Range	0.91-6.0	ND	ND	ND-4.6	ND-1.5	ND	ND-8.5	ND	ND
Mean±SD	4.00±1.86	ND	ND	2.37±2.01	0.32±0.44	ND	4.19±3.32	ND	N

*ND, not detected; **NA, not analysed.

비교적 높은 농도를 보였다. 동일 해역에서 Park et al. (1996)에 의해 조사된 계절별 변화 경향이 유사하게 관찰된 바 있으므로, 이에 대한 요인을 알아보기 위해, 계절별 조사 외에 조사기간 동안 8회에 걸쳐 해수 중 식물플랑크톤의 현존량을 chl. a로 측정하였다. 3월과 6월 사이에 집중적으로 연구해역에서의 봄철 증식의 정확한 시기를 알아보기 위해, 연구 해역의 3개 정점에서 chl. a 값을 측정하여 평균값으로 나타내었다 (Fig. 2). 대략 4월 초순에 최고 농도의 chl. a가 관측되어, 봄철 증식이 이 시기에 일어나는 것으로 추정된다. 이를 저층수와 퇴적물 표층의 TBT 농도와 비교하여 보면, 저층수의 TBT 농도 변화 경향은 chl. a 농도 변화와 유사한 반면, 퇴적물 표층의 농도 변화는 2월과 4월에 비해 7월에 약 50% 이상 증가하였다. 이러한 계절별 변화양상의 비교로부터 다음과 같은 요인을 고려해 볼 수 있다. 봄철 증식 이후 증가했던 식물플랑크톤은 사후에 입자물질로서 침강하면서, 해수 중 TBT 성분과 같은 소수성의 화합물 성분을 표면에 흡착시켜 퇴적층으로 전달하는 역할을 할 것이다. Komar (1980)의 침강속도 계산식에 의해 계산된 *S. costatum*과 같은 원통형 식물플랑크톤 사체의 침강속도는 대략 0.1~1.8 m/day로서, 광양만의 수심을 고려할 때 (5~20 m), 봄철 증식 이후 식물플랑크톤 사체의 침강에 걸리는 시간은 대략 약 20~30일 정도로 추정된다. 4월 초순의 광양만 해역의 식물플랑크톤의 증식 이후 약 한 달의 기간의 침강시기에 표층수와 저층수 중의 TBT가 식물플랑크톤의 사체 및 동물플랑크톤의 배설물과 같은 입자물질에 흡착되어 퇴적물 표면에 축적된 것으로 추정할 수 있다. 이러한 시기는 표, 저층의 수온 및 용존산소의 측정에서 볼 수 있듯이 상대적으로 저층수의 용존산소 농도가 낮고, 수온도 낮아 TBT의 분해 속도도 둔화되는 조건을 갖추고 있다 (김, 1997). 이러한 7월 중 퇴적물 표층의 높은 TBT 농도는 둔화된 분해속도와 함께 봄철 증식 이후 증가할 것으로 예상되는 식물플랑크톤의 사체 등의 입자물질의 침강과 함께 퇴적층에 대한 TBT의 유입량이 증가되었을 것으로 보인다.

4. 생물 시료중 유기주석화합물

생물시료인 바지락 (*T. japonicus*)과 참굴 (*C. gigas*)에서 유기

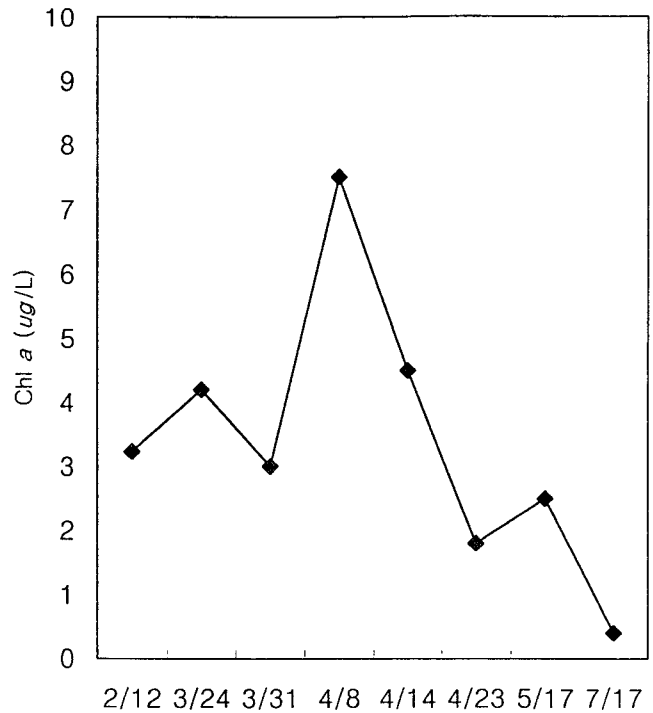


Fig. 2. The chlorophyll a concentration in the Kwangyang Bay.

주석화합물의 결과를 Table 4와 Table 5에 나타내었다. 바지락은 남해안에서는 5월 하순에서부터 11월 상순 사이에 성숙하고, 6월 중순부터 8월 하순이 성기로서 최초의 방란·방정을 할때에 대부분이 방란·방정을 마친다고 한다 (유, 1979). 2월과 4월에 비해 7월에 TBT의 불검출이 많은 것은 바지락의 이러한 방란·방정과 관련성이 있는 것으로 보인다. 참굴은 겨울에 접어들어 수온이 하강되면서 다음해 4월까지 최적의 성장기를 보인다. 이 시기에는 추위에 대비하고 번식을 준비하는 생식소가 발생하게 되는데, 따라서 영양분의 축적이 최대가 되며 비만도가 가장 높아진다. 참굴의 산란 시기는 6~7월경이며 5백만~1억개의 알을 낳는다. 이 연구에서 분석한 남해도산 참굴은 4월 중순이 되면 완숙란의 크기로

Table 4. Butyltin compounds concentrations in the *Tapes japonicus* from Kwangyang Bay, 1996 (ng Sn/g dry wt.)

Station No.	February			April			July		
	TBT	DBT	MBT	TBT	DBT	MBT	TBT	DBT	MBT
K-1	73.30	36.40	10.00	10.39	3.06	6.02	ND	ND	ND
K-2	NA	NA	NA	27.69	9.04	13.71	ND	ND	ND
K-3	42.33	21.43	ND	47.41	19.16	14.22	ND	ND	ND
K-4	20.51	15.24	12.00	NA	NA	NA	93.30	66.70	52.50
K-5	12.97	5.20	6.88	31.60	24.60	24.00	ND	ND	ND
K-6	47.60	15.87	13.69	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Range	12.97~73.30	5.20~36.40	ND-12.00	10.39~47.41	3.06~24.60	6.02~24.00	ND-93.30	ND-66.70	ND-52.50
Mean±SD	39.34±23.88	18.83±11.43	8.59±5.24	29.27±15.20	13.97±9.72	14.49±7.37	18.66±41.73	13.34±29.83	10.50±23.48

*ND, not detected; **NA, not analysed.

Table 5. Butyltin compounds concentration in the *Crassostrea gigas* from Kwangyang Bay, 1996 (ng Sn/g dry wt.)

Station No.	February			April			July		
	TBT	DBT	MBT	TBT	DBT	MBT	TBT	DBT	MBT
K-1	49.90	24.90	13.70	7.95	7.22	4.43	25.81	20.17	ND
K-2	NA	NA	NA	85.06	23.70	20.10	29.46	12.57	21.55
K-3	NA	NA	NA	138.53	29.91	26.88	ND	ND	ND
K-4	9.88	5.93	8.08	54.40	41.60	30.50	22.20	11.30	ND
K-5	55.66	26.67	21.05	NA	NA	NA	12.70	8.80	4.50
K-6	49.52	32.91	29.09	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Range	9.88~55.66	5.93~26.67	8.08~21.05	7.95~138.53	7.22~41.60	4.43~30.50	ND-29.46	ND-20.17	ND-21.55
Mean±SD	41.24±21.09	22.60±11.63	17.98±9.11	71.49±54.80	25.61±14.33	20.48±11.53	18.03±11.85	10.57±7.27	5.21±9.34

*ND, not detected; **NA, not analysed.

되어 5월 중순부터 부분적인 산란이 일어나고, 5월 하순~6월 상순에 주 산란이 일어난다 (유, 1979). 참굴에서의 TBT 농도는 2월과 4월에 비하여 7월에 50% 이상 감소하였는데, 이것은 참굴의 방란·방정과 관련이 있는 것으로 보인다. 이러한 결과는 Ebdon et al. (1989)에 의해 조사된 River Tegin의 굴에서와 일치한다. 특히 Shim (1996)에 의해 조사된 진해만에서의 굴의 조직간 TBT 분포에서도 방정·방란 직전의 굴의 생식 조직에서 나타난 높은 TBT의 농도는 방정·방란이 체내 유기주석화합물의 제거 기작의 하나로 작용하고 있음을 나타내고 있다.

TBT의 농도와 비교하여 DBT의 농도는 전반적으로 50% 이상 낮은 농도로 생체내에서의 분해도 활발히 일어나고 있는 것을 보여주었다. TBT는 친지방성인 성질로 인해 체내에 흡수되면 배출이 잘되지 않는다. 체내 농도를 주변 해수의 농도로 나눈 것을 생물농축인자 (biological concentration factors)라 하며 진주담치의 경우 $5-60 \times 10^3$ 알려져 있고 (Zuolian and Jensen, 1989), 이 연구에서의 참굴에서 $5-34 \times 10^3$ 의 범위였고, 바지락에서는 $7-41 \times 10^3$ 의 범위를 나타내었다. 생물농축인자의 높은 수치는 환경에 존재하는 미량의 농도에서도 생물체내에 매우 높은 농도로 축적되는 경향을 나타낸다 (Donald, 1982).

이 연구에 사용된 생물시료는 채취후 냉동보관 후 분석에 사용되었으므로, 생물체내에 축적된 퇴적물이 존재하는 경우, 퇴적물 중 TBT의 영향을 받았을 가능성이 있다.

5. 해수 퇴적물, 생물시료중 TBT/DBT비

퇴적물에서 TBT/DBT 농도비는 해수 중 TBT/DBT 농도비와 비교하여 현저하게 증가하였다. 대부분의 경우 (K-4 제외), 검출한계 이하로 측정된 DBT의 농도가 이를 보여준다. 이러한 유기주석화합물의 동족체간의 비는 각자의 수중환경에서 그들의 안정성을 평가하는데 사용된다. 이 연구 해역에서는 각 정점들에 대한 평균값으로 계산한 TBT/DBT 농도비가 표층수에서는 1.0~1.6, 저층수에서는 0.9~1.4, 퇴적물에서는 2.00-∞, 생물에서는 1.4~2.1 (*T. japonicus*), 1.70~2.79 (*C. gigas*)로 각각 관측되었다. Tolosa et al. (1992)에 의해 해수에서의 TBT의 낮은 안정성과 퇴적물에 대한 TBT의 친화력에 기인한 것으로 보고된 바와 일치하였다. 표층수 중 계절별 변화를 보면, TBT/DBT 농도비가 4월 (1.6)>7월 (1.3)>2월 (1.0) 순서로 감소하여, 4월의 표층수 중 TBT의 안정성이 가장 높고, 겨울철 2월에 가장 분해가 용이한 것으로 조사되었다. 그러나, 4월의 높은 TBT/DBT의 값은 해수 중에 공급된 TBT의 유입량이 많아, 상대적으로 높게 나타난 것으로 보인다. 저층수에서는 TBT/DBT 농도비가 7월 (1.4)>4월 (1.0)>2월 (0.9) 순서로 감소하여, 7월에 저층수 중 TBT가 가장 안정한 것으로 나타나고, 2월과 4월은 유사하게 분해가 진행되고 있음을 알 수 있다. 월별 평균값으로 본 저층수와 표층수의 용존 산소의 차이를 보면 (김, 1997) 4월엔 0.4 mg/L 이하인 반면 7월에는 0.7 mg/L 이상으로서 표층수와 저층수간에 산화-환원 환경의 차이가 7월 중에 가장

크게 나타났다. 또한 수온의 경우도 7월 중에 표, 저층간 수온 차이가 1.6°C로 2월의 0.1°C에 비해 현저하게 낮아서, 7월 중 저층수에서의 TBT의 안정성은 표층에 비해 낮은 수온과 용존산소, 그리고 태양광선의 차단 등이 요인이 된 것으로 보인다. 생물시료의 경우, 두 생물간의 차이는 근소하였으며, 계절에 따른 TBT/DBT 농도비의 값은 여름철인 7월에 약 40% 정도 감소하였다. *T. japonicus*의 경우, 2월과 4월이 TBT/DBT 농도비가 유사하여 약 2.0 이었고, 7월에 다소 감소하여 1.4로서, 7월에 비교적 생물체내에서 분해가 활발한 것으로 보인다. 이는 *C. gigas*의 경우는 4월 (2.8) > 2월 (1.8) > 7월 (1.7)의 순서로 감소하여, 역시 7월이 가장 분해가 활발한 것으로 나타났다. 따라서, TBT의 안정성은 퇴적물 > 생물 > 해수의 순으로 감소하는 것을 알 수 있었다. 또한 퇴적물 중 TBT/DBT의 비는 변화가 거의 없는 반면, 생물과 해수 중 TBT/DBT의 비는 계절 변화가 뚜렷하여, TBT의 분해의 정도가 생물과 해수 중에서는 환경요인에 의해 크게 변화함을 알 수 있다.

6. 해수, 퇴적물간의 TBT의 분배

Tolosa (1992)에 의해 정의된 분배계수 (K_d)는 해수와 퇴적물 표층의 TBT 농도비로서 연구해역의 퇴적물 조성 및 퇴적환경에 의해 변화하는 것으로 해역에 따라 다른 값을 나타내는 것으로 알려진 바 있다. 표층수와 퇴적물간의 분배계수 (K_d)를 계산해 본 결과 표층수와 퇴적물간의 분배계수는 $5.4 \times 10^2 - 6.4 \times 10^3$ (2월), $2.6 \times 10^2 - 3.6 \times 10^4$ (4월), $7.9 \times 10^2 - 5.4 \times 10^4$ (7월)로 약 $2.6 \times 10^2 - 5.4 \times 10^4$ 의 범위이며 평균 분배계수는 3.0×10^3 (2월), 7.4×10^3 (4월), 9.4×10^3 (7월)이다. 동일한 해역에서의 1994년 자료 (Park et al., 1996)의 K_d 값은 $3.6 \times 10^2 - 5.6 \times 10^4$ 으로 유사한 범위에서 변화하였다. 저층수와 퇴적물간의 분배계수 (K_d)는 $7.6 \times 10^2 - 5.6 \times 10^4$ (2월), $1.0 \times 10^2 - 4.6 \times 10^3$ (4월), $7.6 \times 10^2 - 8.0 \times 10^4$ (7월)로 약 $1.0 \times 10^2 - 8.0 \times 10^4$ 의 범위이며 평균 분배계수는 1.3×10^4 (2월), 1.6×10^3 (4월), 1.5×10^4 (7월)이다.

요 약

해수와 퇴적물, 그리고 생물체내의 유기주석화합물의 농도는 양식장이 밀집되어 있으며 선박의 출입과 정박이 잦고 해수교환이 원활치 못한 내만쪽 정점이 (K-1~K-6, K-18) 외해쪽 정점에 (K-8~K-10) 비해 유기주석화합물의 농도가 높았다. 퇴적물의 조성에 있어 모래와 mud가 섞여있는 수로쪽 정점들에 비해 mud가 우세한 내만의 정점에서는, mud에 강하게 흡착하는 TBT의 특성에 의해 TBT의 잔류농도가 내만에서 높게 나타났다. 유기주석화합물은 퇴적물에서 뚜렷한 계절적인 변화를 보였다. 퇴적물 중 TBT의 농도가 7월 중 가장 높게 측정된 현상은 봄철 증식 이후 퇴적층 표면에 침강한 식물성 플랑크톤의 사체로 이루어진 입자물질의 공급으로 인한 유입량의 증가가 하나의 요인으로 생각된다. 퇴적층에 가까운 저층수의 해양환경요인 중에 7월에 수온과 용존산소값이 산화에 불리한 저온과 낮은 용존산소, 높은 화학적 산소요구량도 이와 같이 축적된 TBT를 보존시키는데 유리한 환경을 제공하는 것으로 추정된다.

생물농축인자로 본 굴과 바지락의 주변 해수로부터의 농축 정도는 퇴적물내에 서식하는 바지락이 약 20% 정도 높게 나타났다. TBT 유기주석화합물의 참굴과 바지락에 대한 계절적인 변화는 광양만에서 이들의 산란시기와 일치한다. 즉, 방란·방정이 생물체내 유기주석화합물의 제거 기작의 하나의 요인으로 작용한 것으로 보인다. 방란이 일어나기 직전인 4월에 TBT의 농도가 2월에 비해 50% 이상 증가하였다가, 방란, 방정이 끝난 후 7월에 4월 평균치의 25% 이하로 감소하였다는 사실이 이와 같은 생물의 체외 방출기작이 작용했음을 말해 준다. TBT/DBT 농도비는 해수 < 생물 < 퇴적물 순으로 증가하여 해수에서 가장 활발한 분해작용이 일어나고 있음을 알 수 있고, 생물은 그 다음 순서로 분해작용을 하며, 퇴적물내에서는 TBT의 분해가 가장 저조하게 일어나고 있음을 알 수 있었다. 해수와 퇴적물에서 관찰된 계절별 분배계수 (K_d)의 변화는 7월에 분배계수가 증가된 양상을 보여, 해수 중 TBT가 퇴적층으로 효과적으로 제거되고 있음을 보여 주었다. 따라서, 봄철 이후 해수중 유기주석화합물이 입자물질의 표면에 흡착되거나 생물 체내에 방란 방정과 같은 기작을 통해 퇴적층으로 유입되고 있으며, 비교적 안정된 퇴적환경에서 해수나 생물체내에 비해 분해가 활발하지 않아 잘 보존되고 있음을 알 수 있었다. 이러한 현상은 해수 중 생물뿐 아니라, 저질에 살고 있는 생물들이 여름철에 퇴적층 표면에 농축된 유기주석화합물의 악영향을 가장 크게 받게 될 것으로 보인다.

참 고 문 헌

Alzieu, C. 1991. Environmental problems caused by TBT in France: Assessment, regulations, prospects. *Mar. Environ. Res.*, 32, 7~17.
 Bryan, G.W., P.E. Gibbs, R.J. Hugget, L.A. Curtis, D.S. Bailey and D. M. Dauer. 1989. Effects of TBT pollution on the snail, *Hynassa obsoleta*, from the York River and Sarah Creek, Chesapeake Bay. *Mar. Pollut. Bull.*, 20, 458~462.
 Clark, E.A., R.M. Sterritt and J.N. Lester. 1988. The fate of tributyltin in the aquatic environment. *Environ. Sci. Technol.*, 22, 600~604.
 Donald, M. 1982. Correlation of bioconcentration factors. *Environ. Sci. Technol.*, 16, 274~278.
 Ebdon, L., K. Evans and S. Hill. 1989. The accumulation of organotins in adult and seed oysters from selected estuaries prior to the introduction of U.K. regulations governing the use of tributyltin-based antifouling paints. *The Science of the Total Environment*, 83, 63~83.
 Evans, S.M., T. Leksono and P.D. Mckinnell. 1995. Tributyltin pollution: A diminishing problem following legislation limiting the use of TBT-based anti-fouling paints. *Mar. Pollut. Bull.*, 30, 14~21.
 Fent, K., J. Hunn, D. Renggli and H. Siegrist. 1991. Fate of tributyltin in sewage sludge treatment. *Mar. Environ. Res.*, 32, 223~231.
 Gabrielides, G.P., C. Alzieu, J.W. Readman, E. Bacci, O.A. Dahab and first name Salihoglu. 1990. MEDPOL survey of organotins in the Mediter-ranean. *Mar. Pollut. Bull.*, 21, 233~237.
 Gibbs, P.E., P.L. Pascoe and G.R. Burt. 1988. Sex change in the female dog-whelk *Nucella lapillus* induced by tributyltin from anti-fouling paint. *J. Mar. Biol. Assoc. U.K.*, 68, 715~731.

- Goulan, H. and W. Yong. 1995. Effects of tributyltin chloride on marine bivalve mussels. *Wat. Res.*, 29, 1877~1884.
- Holm-Hansen, O., C.J. Lorenzen, R.W. Holmes and J.D.H. Strickland. 1965. Fluorimetric determination of chlorophyll. *J. Cons.perm. int. Explor. Mar.*, 30, 3~15.
- Huggett, R.J., M.A. Unger, P.F. Seligman and A.O. Valkirs. 1992. The marine biocide tributyltin. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 232~237.
- Komar, P.D. 1980. Settling velocities of circular cylinders at low reynolds numbers. *J. Geol.*, 88, 327~336.
- Lee, R.F., A.O. Valkirs and P.E. Seligman. 1989. Importance of microalgae in the biodegradation of tributyltin in estuarine water. *Environ. Sci. Tech.*, 23, 1515~1518.
- Maguire, R.J. and R.J. Tkacz. 1985. Degradation of the tri-n-butyltin species in water and sediment from Toronto Harbor. *J. Agric. Food Chem.*, 33, 947~953.
- Meinema, H.A., T. Burger-wiersma, G. Ver Sluis-Dehaan and E.C. Gevers. 1978. Determination of trace amounts of Butyltin compounds in aqueous system by gas chromatography/mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, 12, 288pp.
- Park, M.O., Y.H. Hahn and S. Dai. 1996. Occurrence of butyltin compound in seawater, sediment and biosamples from the south coast of Korea. *Proceedings of the Sixth-International Offshore and Polar Engineering Conference*, pp. 143~149.
- Shim, W.J. 1996. Contamination and bioaccumulation of tributyl- and triphenyltin compounds in the Chinhae Bay system. Korea. MS thesis, Seoul National University, 90pp.
- Tolosa, I., L. Merlini, N.D. Bertrand, J.M. Bayona and J. Albaiges. 1992. Occurrence and fate of tributyl- and triphenyltin compounds in western Medeterranean coastal enclosures. *Environ. Toxicol. Chem.*, 11, 145~155.
- Valkirs, A.O., B. Davidson, L.L. Kear, R.L. Fransham, J.G. Grovhoug and P.F. Seligman. 1991. Long-term monitoring of tributyltin San Diego Bay California. *Mar. Environ. Res.*, 32, 151~167.
- Zuolian, C. and A. Jensen. 1989. Accumulation of organic and inorganic tin in blue mussel, *Mytilus edulis*, undee natural conditions. *Mar. Pollut. Bull.*, 20, 281~286.
- 김규용. 1997. 광양만내 유기주석화합물의 해수, 퇴적물, 생물중 농도 및 분포 상관관계. 부경대학교 석사학위논문, 85~87pp.
- 유성규. 1979. 천해양식, 새로출판사, 605pp.
- 홍상희. 1996. 옥포만내 유기주석화합물의 분포와 해양 무척추동물종의 생물농축. 이화여자대학교, 석사학위논문, 68pp.
- 황현민. 1994. 진해만의 퇴적물, 진주담치 및 굴중의 TBT분포에 관하여. 한양대학교, 석사학위논문, 52pp.

2000년 12월 5일 접수

2001년 6월 2일 수리