

# 구룡포항 어패류에 함유된 유기주석화합물 분석\*

## Analysis of Organotin Compounds in Fish and Shellfish from Guryongpo Harbor

김미라 · 김성홍

경북대학교 생활과학대학 식품영양학과 · 기초과학지원연구소 대구분소

Meera Kim · Sung Hong Kim

Dept. of Food Science and Nutrition, Kyungpook National University · Basic Science Institute Daegu Branch

### Abstract

The concentrations of organotin compounds in fish and shellfish from Guryongpo harbor were analyzed. The concentrations of TBT, DBT and MBT in fish were in the range of 15.68~52.93 ng/g(average 28.65 ng/g), 13.95~72.16 ng/g(average 26.99 ng/g) and 37.73~133.59 ng/g(average 85.18 ng/g), respectively. The BT compound concentrations in intestine of fish were higher than those in muscle. Overall ranges of TBT, DBT and MBT concentrations in shellfish were 42.15~56.13 ng/g(average 50.94 ng/g), 34.16~52.82 ng/g(average 42.79 ng/g) and 41.25~72.60 ng/g(average 53.71 ng/g), respectively. The BT compound concentrations of shellfish were higher than those of fish. The concentrations of TPT and DPT in fish were 0.47~3.90 ng/g(average 2.33 ng/g) and ND~0.56 ng/g(average 0.15 ng/g), but MPT was not detected. The concentrations of TPT, DPT and MPT in shellfish were in the range of 10.24~21.67 ng/g(average 17.45 ng/g), 3.32~4.78 ng/g(average 3.91 ng/g) and 0.11~0.36 ng/g(average 0.25 ng/g), respectively. In addition, the MBT ratio was highest among BT compounds, but the TPT ratio was the highest among PT compounds. Taken together, the concentrations of organotin compounds in fish and shellfish from Guryongpo harbor was not higher than those from other harbors in Korea.

Key Words : organotin, fish, shellfish, butyltin, phenyltin

## I. 서론

내분비계는 생명체 내부기관의 상호교신에서 화학적 전달자로 작용하며 신체의 성장과 발달 등의 신체기능을 통제하고 조절하는 역할을 하고 있다. 그러나 최근 들어 호르몬의 이상 작용을 유발하여 내분비계의 작용을 억제하거나 촉진시키는 내분비계 장애물질(endocrine disruptors)들이 있다는 것이 밝혀졌고, 이 물질에 오염된 식품을 우리가 섭취하고 있어 그 위해성이 논란이 되고 있다.

내분비계 장애물질은 외부로부터 체내에 들어와 정상적인 체내 호르몬의 작용을 교란시키는 물질을 말한다(김미라, 2004). 내분비계 장애물질은 내분비계 교란물질 또는 환경호르몬이라고도 불린다. 환경호르몬이란 용어는 환경에 배출된 화학물질이 생체내로 유입되어 호르몬처

럼 작용한다는 의미로 붙여진 이름이다. 이러한 물질들은 화학적 구조가 호르몬과 비슷하여 생물체에 흡수될 경우 정상적인 호르몬의 기능을 혼란시킴으로써 성기의 기형, 생식기능의 저하, 생물체 행동의 변화, 암 등을 유발할 수 있다는 의혹을 받고 있다. 산업시설이나 환경오염에 의해 배출된 내분비계 장애물질은 먼저 대기, 수질, 토양 등을 오염시키고 그 오염물질이 동식물의 생물체에 축적된 다음 최종적으로 사람이 소비하는 음식을 통하여 인체 내로 들어오게 된다. 이와 같은 먹이사슬을 통해 사람에게에는 농축된 내분비계 장애물질이 체내로 들어오게 되는데, 내분비계 장애물질은 자연 호르몬과는 달리 쉽게 분해되지 않고 지속적으로 존재하여 축적되는 특성을 가지고 있다.

내분비계 장애물질 중 대표적인 물질로는 다이옥신(dioxin), polychlorinated biphenyl(PCB), 비스페놀 A

\* 이 논문은 2002년도 경북대학교특성화사업팀(KNURT) 연구비에 의하여 연구되었음.

Corresponding author: Meera Kim

Tel: 053) 950-6233, Fax: 053) 950-6229

E-mail: meerak@mail.knu.ac.kr

(bisphenol A), 농약 등의 합성 화학물질들이 있으며 tributyltin(TBT), triphenyltin(TPT) 등의 유기주석화합물도 여기에 포함된다. TBT, TPT를 비롯한 유기주석화합물은 1936년 상업화된 이후 사용량과 사용범위가 급증하여 PVC 안정제, 플라스틱 첨가제, 산업용 촉매, 살충제, 살균제, 목재보존제 등으로 널리 사용되고 있다(Roper, 1992; Yamada 외, 1993). 특히 선박에 생물들이 달라붙지 못하도록 하기 위해 뛰어난 부착방지 효과를 가진 TBT가 선박용 페인트에 널리 사용되고 있으며, 효과를 증대시키기 위하여 TPT도 함께 사용되고 있다(한국해양연구소, 1996). 그러나 이러한 유기주석화합물은 수중먹이연쇄에 심각한 문제를 유발하고 있으며 수중 생물체에 대하여 면역독성, 수컷의 암컷화 현상(임포섹스) 등을 일으키는 것으로 나타나고 있다(Bryan 외, 1989; Ellis & Pattisina, 1990; Kannan 외, 1997; Kannan 외, 1998). 이로 인해 선진국을 비롯한 여러 나라에서는 TBT, TPT, bis(tributyltin)oxide(TBTO) 등 유기주석화합물의 생산과 사용을 규제하고 있다.

유기주석화합물에 의한 수생 생물체의 오염이 심각해지면서 이에 대한 연구들이 수행되었는데 북태평양과 아시아 해안수에서 서식하는 해양 포유류의 butyltin(BT) 오염도가 평가되었고(Tanabe 외, 1998), 일본 오사카 지역의 수질과 침전물의 BT 오염도를 조사한 연구(Harino 외, 1998)도 수행되었다. 또한 신복족류의 임포섹스 및 TBT 독성에 대한 연구도 보고되었으며(Gibbs & Bryan, 1996), 틸라피아(tilapia)에 축적된 TBT의 농도와 독성에 관한 연구도 수행되었다(Hongxia 외, 1998). 일본 Ise 만에서 서식하는 돌고래 근육의 TBT 화합물 농도범위는 50~100 ng/g으로 나타났고(Environment Agency of Japan, 1993), 필리핀과 인도에서 수집된 고래류의 TBT 화합물 농도 범위는 각각 42~98 ng/g, 53~200 ng/g으로 나타났으며, 중국 해안에서 수집된 고래류의 TBT 화합물 농도범위는 350~1200 ng/g으로 분석되었다(Tanabe 외, 1998).

국내에서는 제주도 향만, 남서해 연안, 광양만 등에서 유기주석화합물의 오염 현황이 조사되었는데, 선박의 출입이 많은 해역이나 조선소 부근의 해역에서 유기주석화합물이 비교적 높은 농도로 나타났다(안이선, 1998; 김규용·박미옥, 2001). 또한 우리나라 여러 항만 지역의 생물체에서 생식기의 이상현상이 관찰되어 우리나라의 해안도 유기주석화합물에 의한 오염이 심각한 것으로 나타났다(한국해양연구소, 1996).

이에 본 연구에서는 아직 유기주석화합물의 오염도가 충분히 조사되지 않은 우리나라 동남해안인 구룡포항 부근에 서식하는 어류와 패류의 유기주석화합물 농도를 분석하여 그 오염도를 평가하였다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 실험재료

2002년 5월에 포항시 남구 구룡포항에서 수획한 어패류(꽂치, 아귀, 가자미, 복어, 전어, 오징어, 고등, 소라, 홍합)를 현지 직판장에서 구입한 후 이를 -20℃ 이하의 냉동고에서 냉동 보관하였다.

### 2. 실험방법

어류는 근육, 껍질, 내장으로 분류하여 유기주석화합물의 농도를 분석하였으며, 패류는 패각을 제거한 부분에 함유된 농도를 분석하였다. 시료 10 g을 취하여 이를 마쇄한 후 5N HCl 20 ml를 첨가하여 30분간 방치하였다. 여기에 0.1% troplone이 함유된 dichloromethane을 15 ml 첨가하여 3시간 동안 진탕시킨 후 4000 rpm에서 15분간 원심분리하였다. 유기층을 분리하고 dichloromethane 15 ml를 다시 첨가하여 같은 조건에서 원심분리하는 조작을 2번 반복하였다. 분리된 액체에 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 첨가하여 수분을 제거한 뒤 질소가스를 이용하여 농축하였다. 여기에 2M propylmagnesium bromide 1 ml를 첨가한 후 voltex mixer로 30분간 반응시켰다. 반응 후 5N HCl 20 ml를 첨가하고, hexane 3 ml를 넣어 혼합한 후 4000 rpm에서 15분간 원심분리하여 상층액을 분리하였다. 내부표준물질로 10 µg/ml 농도의 tetrapentyltin을 100 µl 첨가한 뒤 질소가스를 이용하여 1 ml로 농축하였다. 각 시료는 3번 반복하여 실험하였다.

### 3. GC/MS 분석

시료 내의 유기주석화합물은 GC/MS를 이용하여 분석하였으며 분석조건은 표 1과 같다. 표준물질로 monobutyltin (MBT), dibutyltin(DBT), TBT, monophenyltin(MPT), diphenyltin(DPT), TPT를 Aldrich(Milwaukee, USA)로부터 구입하여 사용하였으며, 유기주석화합물의 농도는 각 표준물질의 회수율을 측정하여 계산하였다.

&lt;표 1&gt; Gas chromatography/mass spectrometry의 조건

Condition	<Gas chromatography>
Model	HP 6890 plus Instruments GC 8000 series (Hewlett Packard CO., USA)
Column	DB-1(100% methyl silicon) 30m length × 0.25 mm i.d. × 0.25 μm
Carrier gas	He: 1 ml/min
Programed temperature	40°C held for 5 min 5°C/min to 100°C(2 min held) 10°C/min to 280°C(10 min held)
Detector temperature	230°C
Injector temperature	250°C
Injection volume	1 μl
Condition	<Mass spectrometer>
Model	JMS 700 M station(Jeol CO., Japan)
Column	DB-1(100% methyl silicon) 30m length×0.25 mm i.d.×0.25 μm
Carrier gas	He: 1 ml/min
Programed temperature	40°C held for 5 min 5°C/min to 100°C(2 min held) 10°C/min to 280°C(10 min held)
Detector temperature	230°C
Injector temperature	250°C
Ionization	EI
Ionization voltage	70 ev
Ion source temperature	230°C
Mass scan range	40-550 a.m.u
Injection mode	splitless

### III. 결과 및 고찰

#### 1. Butyltin(BT) 화합물의 농도 분석

BT 화합물은 유기주석화합물 중 부틸계 화합물로서 독성은 유기그룹의 개수와 관계가 크며 부틸기가 3개인 TBT의 독성이 가장 강하다(한국해양연구소, 1997). 구룡포항에서 수획된 콩치, 아귀, 가자미, 복어, 전어, 오징어에 함유된 BT 화합물의 농도는 표 2와 같다. 표 2에서 보듯이 어류에 함유된 TBT의 농도범위는 15.68~52.93 ng/g(평균 28.65 ng/g), DBT의 농도범위는 13.95~72.16

ng/g(평균 26.99 ng/g), MBT 농도 범위는 37.73~133.59 ng/g(평균 85.18 ng/g)으로 나타났다.

제주항에서 수획한 어류의 BT 화합물을 분석한 보고에서는 대수리의 TBT, DBT, MBT 농도가 각각 268 ng/g, 90 ng/g, 4 ng/g으로 나타났으며, 군부는 274 ng/g, 58 ng/g, 4 ng/g, 큰배말은 181 ng/g, 69 ng/g, 9 ng/g으로 나타났다(안이선, 1998). 또한 제주도 성산항에서 수획한 대수리, 군부, 큰배말의 TBT, DBT, MBT 농도는 대수리에서 206 ng/g, 196 ng/g, 36 ng/g, 군부에서 110 ng/g, 108 ng/g, 25 ng/g, 큰배말에서 190 ng/g, 266 ng/g, 93 ng/g으로 보고되었다. 따라서 제주항, 성산항에서의 연구결과와 비교해 볼 때 구룡포항 어류의

TBT, DBT의 농도는 매우 낮았으나 MBT는 높은 것으로 나타났다. 우리나라 진해항, 광양만항 등의 어류에 함유된 BT 화합물을 분석한 연구(심원준, 2000)에서는 TBT, DBT, MBT의 농도를 34 ng/g, 20 ng/g, 7 ng/g로 보고하여 본 연구에서 분석된 어류의 TBT 농도가 이들 결과보다는 낮았고 DBT와 MBT 농도는 높게 나타났다. 한편, 유기주석화합물의 농도는 선박의 출입이 많은 곳에서 높게 나타나고 있는데(조현서 & 堀口敏宏, 1997), 구룡포항도 어선의 출입이 빈번하여 이 부근에 서식하는 생물체의 BT 농도에 영향을 주었을 것으로 보여졌다.

한편 구룡포항에서 수획된 어류 중 쾡치와 전어에서 TBT의 농도가 높게 나타났는데 이같은 결과는 지방 함량이 많은 고등어에서 TBT 화합물의 농도가 높게 분석된 이전의 보고((주)랩프런티어, 2002)와 유사하였다. 이러한 결과들은 TBT의 친유성과 관련이 있을 것으로 생각되는데, TBT는 친유성을 가지고 있어 체내에 잘 축적되고 체외로 쉽게 배출되지 않으므로 지방이 많은 어류인 쾡치와 전어에서 TBT의 축적이 용이하여 TBT 농도가 높은 것으로 보인다.

우리가 어류에서 주로 섭취하는 부위인 근육에 함유된 TBT의 농도범위는 11.04~43.17 ng/g(평균 22.80 ng/g), DBT의 농도범위는 10.25~62.79 ng/g(평균 21.76 ng/g), MBT 농도 범위는 32.58~134.89 ng/g(평균 74.84 ng/g)으로 나타났다. 어류 근육에서 TBT, DBT 농도는 쾡치에서 가장 높았으며, MBT는 전어에서 가장 높게 나타났다.

TBT, DBT, MBT를 합한 총 BT 화합물 농도를 어류의 부위별로 비교해 보면 근육보다는 내장에 총 BT 화합물이 더 많이 축적되어 있는 것으로 분석되었다. 또한 TBT의 농도도 어류의 근육보다는 내장에서 높았다. 근육보다 내장에서 BT 화합물의 농도가 높은 것은 내장에 지방 함량이 많아 친유성인 유기주석화합물의 축적이 더 많이 일어났기 때문으로 생각되었다. 국내의 여러 항에서 수획한 어류를 대상으로 한 연구에서도 근육보다 간에서 TBT, DBT, MBT가 더 높은 농도로 함유된 것으로 분석되었고(심원준, 2000), 일본 해수의 돌고래에서도 간과 신장의 BT 화합물 농도가 근육보다 높게 나타나(Iwata 외, 1995) 본 연구 결과와 일치하였다.

한편 고등, 소라, 홍합 등 패류에서의 TBT, DBT, MBT 농도 범위는 42.15~56.13 ng/g(평균 50.94 ng/g), 34.16~52.82 ng/g(평균 42.79 ng/g), 41.25~72.60 ng/g(평균 53.71 ng/g)으로 분석되었다(표 3).

국내 광양만에서 4월에 채취한 패류의 유기주석화합물의 농도를 분석한 보고에서는 바지락의 TBT, DBT, MBT 농도가 각각 29.27 ng/g, 13.97 ng/g, 14.49 ng/g이었으며, 참굴의 TBT, DBT, MBT 농도가 각각 71.49 ng/g,

<표 2> 어류에 함유된 BT 화합물의 농도 (ng/g)

어류	부위	TBT	DBT	MBT	합계
쾡치	근육	43.17	62.79	58.14	164.10
	껍질	50.16	48.26	73.22	171.64
	내장	65.45	105.43	97.62	268.50
	평균	52.93	72.16	76.33	201.42
	(비율%)	(26.3)	(35.8)	(37.9)	(100)
아귀	근육	11.04	18.51	42.45	72.00
	껍질	21.68	15.14	31.89	68.71
	내장	19.82	16.04	38.85	74.71
	평균	17.51	16.56	37.73	71.80
	(비율%)	(24.4)	(23.0)	(52.6)	(100)
가자미	근육	19.27	11.58	95.57	126.42
	껍질	17.55	15.25	31.46	64.26
	내장	63.49	42.61	86.73	192.83
	평균	33.44	23.15	71.25	127.84
	(비율%)	(26.2)	(18.1)	(55.7)	(100)
복어	근육	12.54	10.25	85.42	108.21
	껍질	18.22	23.16	223.24	264.62
	내장	16.28	16.30	92.12	124.70
	평균	15.68	16.57	133.59	165.84
	(비율%)	(9.5)	(10.0)	(80.5)	(100)
전어	근육	34.35	15.30	134.89	184.54
	껍질	33.19	26.17	78.20	137.56
	내장	34.44	17.08	152.27	203.79
	평균	33.99	19.52	121.79	175.30
	(비율%)	(19.4)	(11.1)	(69.5)	(100)
오징어	근육	16.48	12.14	32.58	61.20
	껍질	17.14	13.56	86.03	116.73
	내장	21.43	16.15	92.46	130.04
	평균	18.35	13.95	70.36	102.66
	(비율%)	(17.9)	(13.6)	(68.5)	(100)

25.61 ng/g, 20.48 ng/g으로 보고되었고(김규용·박미옥, 2001), 국내 수산시장에서 구입한 홍합의 BT 화합물을 분석한 보고에서는 TBT가 47.62 ng/g, DBT가 18.23 ng/g, MBT가 23.00 ng/g인 것으로 나타나((주)랩프런티어, 2002) 본 연구에서 분석된 패류의 BT 화합물의 농도가 이들 연구결과보다 다소 높게 나타났다. 그러나 우리나라의 진해항, 광양만항 등 여러 해안에서 수집된 패류의 BT 농도를 분석한 연구(심원준, 2000)에서는 TBT, DBT, MBT의 농도가 566 ng/g, 170 ng/g, 122 ng/g으로 분석되어 구룡포항 패류의 TBT, DBT, MBT 농도는 이 연구

<표 3> 패류에 함유된 BT 화합물의 농도 (ng/g)

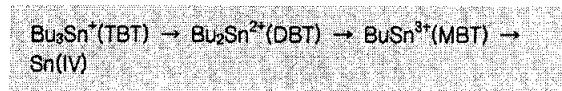
패류	TBT (비율%)	DBT (비율%)	MBT (비율%)	합계 (비율%)
고등	54.53 (38.1)	41.39 (28.9)	47.28 (33.0)	143.20 (100)
소라	42.15 (35.9)	34.16 (29.0)	41.25 (35.1)	117.56 (100)
홍합	56.13 (30.9)	52.82 (29.1)	72.60 (40.0)	181.55 (100)

결과보다는 낮았다. 이렇게 패류의 BT 화합물 분석결과가 다양하게 나타난 것은 패류의 경우 종류에 따라 BT 화합물의 농도와 농도비가 다양하며, 산란기에는 방란, 방정으로 인해 TBT의 농도가 낮아지는 경향을 보이는 등 채취한 계절에 따라서도 BT 화합물 농도에 많은 차이를 보이기 때문인 것으로 보인다(Ebdon 외, 1989).

한편 분석된 패류의 TBT 농도는 대부분 어류의 TBT 농도보다 다소 높게 나타났는데 이는 패류의 활동력이 어류보다 낮아 TBT 화합물이 생체내로 들어갈 경우 체외로 배출이 잘 되지 않기 때문으로 생각되었다. 또한 일반적으로 해안의 퇴적물에 함유된 유기주석화합물의 농도가 해수보다 높는데 TBT의 경우 해수에서의 반감기는 6~26일인데 비해 퇴적물에서는 8~25년으로 알려져 있다. 퇴적물에서는 유기주석화합물이 안정하여 긴 반감기를 가지므로 TBT/DBT의 농도비가 높게 나타나며 TBT/DBT의 비율은 퇴적물>생물>해수의 순으로 높게 나타나고 있다(김규용·박미옥, 2001). 따라서 TBT의 농도가 높은 퇴적물에 서식하는 패류는 이런 환경적인 영향을 받아 생체내 TBT 농도도 높은 것으로 보여졌다. Pereira 등(1999)의 연구에서도 대합조개에 함유된 TBT의 비율이 BT 화합물 중 54~85%를 차지하고 있고, DBT의 비율이 15~46%를 차지하고 있다고 보고되었다.

한편 어류와 패류에서 TBT, DBT, MBT의 비율이 표 2와 표 3에 제시되어 있다. TBT는 생물학적 분해과정을 거쳐 유기 잔기인 부틸기(butyl group)가 제거되어 DBT와 MBT로 분해되며 최종적으로는 무기주석으로 전환된다(Seligman 외, 1986; Meyers-Schulth & Dooley, 1990).

표 2를 보면 모든 어류에서 BT 화합물 중 MBT의 농



도 비율이 가장 높게 나타나 TBT가 이들 어류의 체내에서 활발히 분해되고 있음을 알 수 있었다. 그러나 패류는 어류에 비해 TBT의 비율이 높고 MBT의 비율은 낮게 나타났다. 따라서 패류에서도 TBT의 분해가 일어나고 있는으나 어류에 비해 그 분해속도가 느린 것으로 보여졌다.

## 2. Phenyltin(PT) 화합물의 농도 분석

PT 화합물은 유기주석화합물 중 페닐계 화합물로서 페닐기를 1개, 2개, 3개 가지고 있는 것을 각각 MPT, DPT, TPT라고 부른다. 구룡포항의 어류에서 분석된 PT 화합물의 농도는 표 4와 같다. 어류에 함유된 TPT, DPT

의 농도 범위는 각각 0.47~3.90 ng/g(평균 2.33 ng/g), ND~0.56 ng/g(0.15 ng/g)이었으며 MPT는 검출되지 않아 PT 화합물의 농도가 TPT>DPT>MPT 순으로 나타났다. 전체적으로 어류에 함유된 PT 화합물의 농도는 BT 화합물의 농도보다 낮았다. Harino 등(2000)의 보고에서도 어류에 함유된 TPT의 농도(0.001~0.130 mg/kg)가 TBT의 농도(0.011~0.182 mg/kg)보다 낮게 나타나 본 연구와 유사한 결과를 보여주었다.

어류의 부위별 PT 화합물의 농도 분포를 보면 근육에서 TPT와 DPT의 농도 범위는 각각 0.15~5.51 ng/g(평균 2.96 ng/g), ND~0.38 ng/g(평균 0.16 ng/g)이었으며, MPT는 검출되지 않았다. 또한 어류의 내장에서는 DPT와 MPT가 검출되지 않았는데 다른 연구(심원준, 2000;

<표 4> 어류에 함유된 PT 화합물의 농도 (ng/g)

어류	부위	TPT	DPT	MPT	합계
꽂치	근육	3.40	0.26	ND	3.66
	껍질	6.74	1.43	ND	8.17
	내장	ND	ND	ND	ND
아귀	평균	3.38	0.56	ND	3.94
	(비율%)	(85.8)	(14.2)	(0.0)	(100)
	근육	2.21	0.38	ND	2.59
가자미	껍질	0.75	0.16	ND	0.91
	내장	ND	ND	ND	ND
	평균	0.99	0.18	ND	1.17
복어	(비율%)	(84.6)	(15.4)	(0.0)	(100)
	근육	3.23	ND	ND	3.23
	껍질	4.67	ND	ND	4.67
전어	내장	ND	ND	ND	ND
	평균	2.63	ND	ND	2.63
	(비율%)	(100.0)	(0.0)	(0.0)	(100)
오징어	근육	5.51	0.13	ND	5.64
	껍질	6.19	0.22	ND	6.41
	내장	ND	ND	ND	ND
전어	평균	3.90	0.12	ND	4.02
	(비율%)	(97.0)	(3.0)	(0.0)	(100)
	근육	3.27	0.17	ND	3.44
오징어	껍질	4.46	ND	ND	4.46
	내장	ND	ND	ND	ND
	평균	2.58	0.06	ND	2.64
전어	(비율%)	(97.7)	(2.3)	(0.0)	(100)
	근육	0.15	ND	ND	0.15
	껍질	1.26	ND	ND	1.26
오징어	내장	ND	ND	ND	ND
	평균	0.47	ND	ND	0.47
	(비율%)	(100.0)	(0.0)	(0.0)	(100)

ND: 불검출

안이선, 1998)에서도 이와 같은 결과가 보고되었다. 우리나라의 진해항, 광양만항 등 여러 항구에서 수획한 어류에서 분석된 평균 TPT 및 DPT의 농도는 12 ng/g과 1 ng/g으로 보고되었다. 또한 제주항에서 수획한 대수리의 TPT 및 DPT의 농도는 각각 77 ng/g, 12 ng/g이었으며, 군부에서는 32 ng/g, 6 ng/g이었고, 큰배말에서는 16 ng/g, 3 ng/g으로 보고되었다. 성산항의 경우 대수리에서는 TPT 및 DPT의 농도가 각각 345 ng/g, 57 ng/g이었고, 군부는 47 ng/g, 35 ng/g, 큰배말은 83 ng/g, 16 ng/g으로 나타났다. 따라서 본 연구에서 분석된 구룡포항 어류의 경우 다른 항에서 수획된 어류에 비해 PT 화합물의 농도가 높지 않은 것으로 평가되었다.

구룡포항에서 채취한 패류의 PT 화합물 농도는 TPT가 10.24~21.67 ng/g(평균 17.45 ng/g), DPT가 3.32~4.78 ng/g(평균 3.91 ng/g), MPT가 0.11~0.36 ng/g(평균 0.25 ng/g)으로 분석되었다(표 5). 우리나라의 진해항, 광양만항 등 여러 해안에서 채취한 패류의 PT 화합물을 분석한 연구에서는 TPT가 161 ng/g, DPT가 22 ng/g, MPT가 10 ng/g 검출되었다고 보고되어(심원진, 2000), 구룡포항 패류의 PT 화합물 농도는 다른 항구에 서식하는 패류보다 높지 않은 것으로 나타났다.

한편 패류의 PT 화합물 농도는 어류보다 높게 나타났는데 이는 위에서 언급하였듯이 패류의 대사작용이 어류보다 느리기 때문인 것으로 보여진다. 또한 패류의 TPT 농도도 어류보다 높게 나타났으며, 어류에서와 마찬가지로 패류에서도 PT 화합물은 TPT>DPT>MPT 순서로 농도가 높게 나타났다. TPT는 퇴적물에 강하게 흡착되고 DPT와 MPT에 비해 반감기가 길다(Soderquist & Crosby, 1980). 따라서 TPT의 농도가 높은 퇴적물에 서식하는 패류의 TPT의 농도가 해수에 서식하는 어류에 비해 높게 나타난 것으로 사료되었다.

어류 및 패류에 함유된 TPT, DPT, MPT의 비율을 보면(표 4, 표 5), 어류에서는 TPT가 PT 화합물의 약 85~100%를 차지하고 있었고 DPT의 농도는 약 15% 이하로

비교적 낮았고 MPT는 검출되지 않았다. 패류에서는 TPT가 약 75~85%, DPT가 약 15~25%, MPT가 약 1% 정도를 차지하고 있어 어류에 비해 DPT의 비율이 약간 높게 나타났다. PT 화합물의 경우는 탈아릴화(dearylation) 경로를 통해 분해되며 TPT는 아릴기가 제거되면서 DPT, MPT를 거쳐 최종적으로 무기주석으로 변한다. 본 연구에서 어패류에 함유된 유기주석화합물의 비율을 비교해 볼 때, BT 화합물의 경우 대체로 TBT와 DBT에 비해 MBT 비율이 높게 나타난 반면 PT 화합물에서는 DBT와 MBT에 비해 TPT 비율이 높게 나타났다. 따라서 어패류의 생체내에서 BT 화합물보다 PT 화합물의 분해가 느리게 진행되는 것으로 보여졌다.

#### IV. 요약

구룡포항에서 수획한 어패류에 함유된 유기주석화합물인 BT 화합물의 농도를 분석한 결과, 어류에 함유된 TBT, DBT, MBT의 농도는 각각 15.68~52.93 ng/g(평균 28.65 ng/g), 13.95~72.16 ng/g(평균 26.99 ng/g), 37.73~133.59 ng/g(평균 85.18 ng/g)으로 분석되었다. 또한 어류의 근육보다는 내장에 BT 화합물이 더 많이 축적되어 있는 것으로 나타났다. 패류에서의 TBT, DBT, MBT 농도는 각각 42.15~56.13 ng/g(평균 50.94 ng/g), 34.16~52.82 ng/g(평균 42.79 ng/g), 41.25~72.60 ng/g(평균 53.71 ng/g)으로 분석되어 패류의 BT 화합물 함유량이 어류의 BT 화합물 함유량보다 다소 높았다. 또한 어류에 함유된 PT 화합물의 농도를 분석한 결과 TPT와 DPT의 농도가 각각 0.47~3.90 ng/g(평균 2.33 ng/g), ND~0.56 ng/g(0.15 ng/g)이었으며 MPT는 검출되지 않았다. 패류의 PT 화합물 농도는 TPT가 10.24~21.67 ng/g(평균 17.45 ng/g), DPT가 3.32~4.78 ng/g(평균 3.91 ng/g), MPT가 0.11~0.36 ng/g(평균 0.25 ng/g)으로 분석되었다. 한편 어패류에 함유된 유기주석화합물의 비율을 볼 때, BT 화합물의 경우 MBT 비율이 높게 나타난 반면 PT 화합물에서는 TPT 비율이 높게 나타났다. 전체적으로 볼 때 구룡포항에서 수획한 어패류의 유기주석화합물 농도는 국내 다른 항구의 어패류보다 높지 않은 것으로 나타났다.

주제어 : 유기주석화합물, 어류, 패류, butyltin, phenyltin

<표 5> 패류에 함유된 PT 화합물의 농도 (ng/g)

패류	TPT (비율%)	DPT (비율%)	MPT (비율%)	합계 (비율%)
고동	10.24 (74.9)	3.32 (24.3)	0.11 (0.8)	13.67 (100)
소라	21.67 (80.8)	4.78 (17.8)	0.36 (1.4)	26.81 (100)
총합	20.45 (84.0)	3.62 (14.9)	0.27 (1.1)	24.34 (100)

## 참고 문헌

- 김규용·박미옥(2001). 광양만내 유기주석화합물의 해수, 퇴적물, 생물중 농도 및 분포 상관관계. 한국수산학회지, 34(4), 291-298.
- 김미라(2004). 식품의 안전성. 도서출판 신정.
- 심원준(2000). 우리나라 해양환경에서 유기주석화합물의 환경화학 및 환경독성학적 연구. 서울대학교 대학원 박사학위논문.
- 안이선(1998). 제주항과 성산항내 유기주석화합물의 분포와 생물농축. 제주대학교 대학원 석사학위논문.
- 조현서·堀口敏宏(1997). 한국 남서해 연안역의 유기주석화합물의 오염에 관한 연구. 한국수질보전학회 학술연구발표회 논문초록집, 57-59.
- (주)렘프린터어(2002). 국내 유통중인 수산어패류의 유기주석함량 모니터링. 식품의약품안전청 보고서.
- 한국해양연구소(1996). 유류 및 유독물질 오염이 수산자원에 미치는 영향에 관한 연구(I·II). 한국해양연구소 보고서.
- 한국해양연구소(1997). 유류 및 유독물질 오염이 수산자원에 미치는 영향에 관한 연구(III). 한국해양연구소 보고서.
- Bryan, G.W., Gibbs, P.E., & Burt, G.R. (1988). A comparison of the effectiveness of tri-n-butyltin chloride and five other organotin compounds in promoting the development of imposex in the dog-whelk, *Nucella lapillus*. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, 68, 733-744.
- Ebdon, L., Evans, K., & Hill, S. (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.
- Ellis, D.V., & Pattisina, L. (1990). Widespread neogastropod imposex. A biological indicator of global TBT contamination? *Mar. Pollut. Bull.*, 21, 248-253.
- Environment Agency of Japan. (1993). Chemicals in the Environment. Environmental Health Department, Tokyo. Japan.
- Gibbs, P.E., & Bryan, G.W. (1996). TBT-induced imposex in neogastropod snails masculinization to mass extinction. In S.J. de Mora (Ed.), Tributyltin case study of an environmental contaminant (pp. 212-236). Cambridge: Cambridge University Press.
- Harino, H., Fukushima, M., Kawai, S., & Megumi, K. (1998). Measurement of butyltin contamination of water and sediment in Osaka bay Japan. *Appl. Organometal Chem.*, 12, 819-825.
- Harino, H., Fukushima, M., & Kawai, S. (2000). Accumulation of butyltin and phenyltin compounds in various fish species. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 39, 13-19.
- Hongxia, L., Guolan, H., & Shugui, D. (1998). Toxicity and accumulation of tributyltin chloride on tilapia. *Appl. Organometal Chem.*, 12, 109-119.
- Iwata, H., Tanabe, S., Mizuno, T., & Tatsukawa, R. (1995). High accumulation of toxic butyltins in marine mammals from Japanese coastal waters. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 2959-2962.
- Kannan, K., Senthilkumer, K., Logannathan, B.G., Takahashi, S., Odell, D.K., & Tanabe, S. (1997). Elevated accumulation of tributyltin and its breakdown products in bottle nose dolphins (*Tursiops truncatus*) found stranded along the U.S. Atlantic and Gulf coasts. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 296-301.
- Kannan, K., Guruge, K.S., Thomas, N.J., Tanabe S., & Giesy, J.P. (1998). Butyltin residues in southern sea otters (*Enhydra lutris nereis*) found dead along California coastal waters. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 1169-1175.
- Meyers-Schulth, K.J., & Dooley, C.A. (1990). <sup>124</sup>Sn as a tracer of tributyltin degradation in seawater. *Mar. Chem.*, 29, 339-354.
- Pereira, W.E., Wade, T.L., Hostettler, F.D., & Parchaso, F. (1999). Accumulation of butyltins in sediments and lipid tissues of the Asian clam, *Potamocorbula amurensis*, near Mare Island Naval Shipyard, San Francisco Bay. *Mar. Pollut. Bull.*, 38, 1005-1010.
- Roper, W.L. (1992). Toxicological profile for tin. U.S. Department of Health and Human Services. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S.A.
- Seligman, P.F., Valkirs, A.O., & Lee, R.F. (1986). Degradation of tributyltin in San Diego Bay, California, waters. *Environ. Sci. Technol.*, 20, 1229-1235.
- Soderquist, C.J., & D.G. Crosby. (1980). Degradation of triphenyltin hydroxide and its degradation product in water. *Anal. Chem.*, 50(11), 1435-1439.

Tanabe, S., Prudente, M., Mizuno, T., Hasegawa, J., Iwata, H., & Miyazaki, N. (1998). Butyltin contamination in marine mammals from north pacific and Asian coastal waters. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 193-198.

Yamada, S., Fuji, Y., Mikami, E., Kawamura, N., &

Hayakawa, J. (1993). Small-scale survey of organotin compounds in household commodities. *J. AOAC Int.*, 76, 436-441.

(2005. 12. 30 접수; 2005. 02. 12 채택)