

넙치의 혈청, 간 및 근육 중 Tributyltin 축적 경향

김남숙, 홍상희, 심원준*, 전중균¹

한국해양연구원 해양환경위해성연구사업단,
¹강릉대학교 해양생명공학부

Accumulation of Tributyltin (TBT) in Blood, Liver and Muscle of Olive Flounder

Nam Sook Kim, Sang Hee Hong, Won Joon Shim* and Joong Kyun Jeon¹

Marine Environmental Risk Assessment Research Division,
Korea Ocean Research and Development Institute, Geje-Shi 656-834, Korea

¹Division of Marine Bioscience and Technology/EMBRC,
Kangnung National University, Gangneung, Korea

ABSTRACT

Accumulation of tributyltin (TBT) in serum, liver and muscle of olive flounder (*Paralichthys olivaceus*) was investigated in a 60-d static renewal exposure at 0.1 µg TBT/L. Tributyltin accumulated rapidly from 83 ng Sn/g to 2,227 ng Sn/g on a wet weight basis in the serum of the olive flounder and to a greater extent than in the other tissues. The accumulated TBT concentrations in tissues were in the order of serum > liver > muscle on wet or dry-weight basis. High concentrations of dibutyltin (DBT: 990 ng Sn/g dry wt) and monobutyltin (MBT: 141 ng Sn/g dry wt), degradation products of TBT were found in liver of olive flounder at the end of exposure. On the other hand, DBT and MBT was below the detection limits in muscle during the exposure, and only low concentration of DBT (56 ng Sn/g) were detected in serum. Butyltin compounds were also quantitatively determined in feral fine-spotted flounder (*Pleuronichthys cornutus*) collected from Gwangyang Bay as one of polluted area and Sori Island as a reference site. All three butyltin compounds were detected from the fine-spotted flounder from Gwangyang Bay up to 3,107 ng Sn/g of total butyltins in liver, while 120 ng Sn/g of total butyltin concentration was found in the liver of fish from Sori Island.

Key words : tributyltin, dibutyltin, monobutyltin, fish, accumulation

서 론

유기주석화합물 (organotin)의 하나인 tributyltin

(TBT) 화합물은 선박, 해양구조물, 어망 등의 표면에 오손생물 (fouling organism)의 부착을 방지하기 위한 방오도료에 살생물제 (biocide)로 첨가되어왔다. 사용처로부터 해수와의 접촉을 통해 주변 해수로 유입된 TBT는 오손생물은 물론 비표적 생물에 까지 영향을 미치는 것으로 알려져 있다 (Alzieu, 2000). 수 ppt의 해수 중 TBT 농도에서 고등류의

※ To whom correspondence should be addressed.
Tel: +82-55-639-8671. Fax: +82-55-639-8689
E-mail: wjshim@kordi.re.kr

내분비계교란 뿐만 아니라, 이매패류의 패각기형 및 성장감소가 발생하는 것으로 보고되었다(Alzieu, 1991; Horiguchi *et al.*, 1994). 이러한 TBT 화합물이 생물에 미치는 영향들이 밝혀짐에 따라 1982년 프랑스에서 25 m 이하 소형선박에 대한 TBT 사용의 규제를 시작으로 대부분의 선진국에서 TBT 사용을 규제해 오고 있다. 우리나라의 경우 2000년부터 소형선박에 대한 TBT 함유 방오도료의 사용규제를 단계적으로 시행하여, 2003년에는 모든 선박에 대한 TBT 함유 방오도료의 사용을 금지하고 있다. 국제해사기구(IMO)에서는 2003년부터 TBT 함유 방오도료의 사용의 전면 규제를 위한 협약을 마련하였으나, 회원국의 비준 요건을 충족하지 못해 아직 발표되지는 않고 있다. 각 나라마다 TBT 규제시행에도 불구하고 현재까지 수계 내 다양한 매질에서 TBT 오염이 보고되고 있다(Diez *et al.*, 2002; Rudel *et al.*, 2003; Murai *et al.*, 2005).

TBT는 소수성을 띠고 있어 생물의 체내 지방조직에 흡착되어 농축되는 경향을 보인다. 생물체내 TBT 축적에 관한 연구는 항구 및 연안에서 어패류 중 TBT 잔류농도 모니터링이 주를 이루고 있다(Morcillo *et al.*, 1997; Sudaryanto *et al.*, 2004). 실험실 연구의 경우 고농도의 TBT 노출에 의한 단기간의 생물농축 및 급성영향에 편중되어 있다(Meador, 1997; Grinwis *et al.*, 1998; Qun-Fang *et al.*, 2002; Nakayama *et al.*, 2004). 반면에 실제 수계환경 내 TBT 검출 농도수준에서 장기간 TBT 노출에 의한 어류조직 중의 TBT 축적경향에 관한 연구는 제한적이다(Yamada *et al.*, 1994; Krone and Stein, 1999).

해양환경에서 유기독성물질의 경우 먹이사슬을 통한 생물확대(biomagnification)를 통해 상위영양 단계로 농축되는 특성을 지닌다(Ikeda and Yamada, 2003). 반면에 먹이사슬을 통한 생물농축이 크지 않은 TBT 화합물은 수중에 잔류하는 화학물질의 직접적인 흡수에 의해 축적되는 경향을 보인다(Yamada *et al.*, 1994). 실제 수서환경에서 어류체내 오염물질 축적은 만성적인 노출에 의한 것이며, 어종의 성장단계, 크기, 종간의 차이, 먹이섭식, 오염물질의 노출 농도, 방법 및 기간에 따라 다르게 나타날 수 있다. 어류체내 주입을 통한 TBT 화합물 노출의 경우 대사과정의 생물변형 및 제거 경향을 파악할 수 있으나, 체내조직 별로 TBT 축적에 대한 비교는 제한적일 수 있다.

따라서 본 연구에서는 실제 오염된 해양환경에서 검출되는 TBT 농도수준에서 우리나라 대표적 해양어류인 넙치를 장기간 노출하여 체내조직 별로 TBT 축적 및 분포경향을 연구하였다. 또한 현장에서 어류를 직접 채집하여 체내 조직 중의 TBT 축적 및 농도분포 특성을 실험실 노출결과와 비교하였다.

재료 및 방법

1. 넙치의 TBT 노출

본 연구에서는 우리나라 대표적인 양식어종인 넙치(*olive flounder, Paralichthys olivaceus*)를 노출 실험생물로 하였다. 강릉지역의 양식전문회사에서 구매한 넙치는 TBT에 노출 전까지 7일간 순치시켰다. 이후에 1개의 원통수조에 해수 2톤을 채운 후 에탄올에 용해시킨 TBT 화합물을 넣어 최종 농도가 0.1 µg TBT/L가 되도록 하였으며, TBT를 처리하지 않은 대조구에 넙치를 넣고 2001년 5월~7월까지 60일간 노출하였다. 해수는 일정한 시간에 위의 언급된 TBT 농도로 매일 환수(static-renewal)하였으며, 공기발생기로 용존 산소를 충분히 공급하였다. 온도는 13±1.6°C로 유지하였고, 먹이는 상용화된 사료를 1회/일 일정시간에 공급하였다. 대조구와 TBT 노출구 수조에 넙치는 각각 30마리를 넣었으며, 노출시작 시 평균 전장 및 중량은 각각 30 cm, 230 g이었고, 노출 기간인 60일 동안 모두 생존하였다. 노출 기간에 따라 대조구 및 TBT 노출구에서 각각 1, 7, 14, 30 및 60일에 각 5마리씩 채취하였다. 넙치의 혈청 채취는 멸균된 1회용 주사기를 이용하여 개체 별로 채혈 한 후 3,000 rpm으로 10분간 원심 분리하여 혈청을 분리하였으며 -20°C에서 분석 전까지 냉동 보관하였다. 혈청 채취 후 알코올로 세척된 해부도구를 이용해서 절개한 후 간 및 근육을 채취하였으며, 각 개체들을 혼합(pooled)하여 멸균된 200 mL 갈색 유리병에 담아서 즉시 드라이 아이스에 얼려 실험실로 이동 후 -20°C에서 분석 전까지 냉동 보관하였다.

2. 현장의 도다리 채집

실제 해양환경에 서식하는 어류 중의 TBT 축적

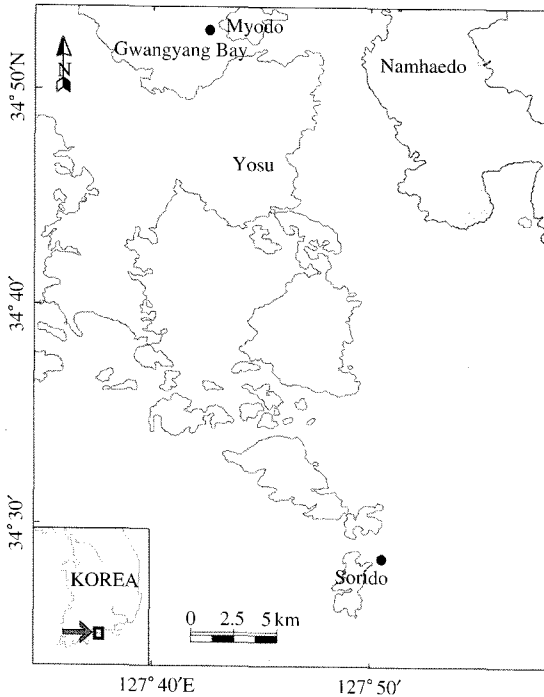


Fig. 1. Map of fish sampling locations.

경향을 알아보고자 오염해역으로서 특별관리해역의 하나인 광양만 내만과 대조구 해역으로 남해안 소리도 인근에서 2001년 10월에 어류를 채집하였다(Fig. 1). 광양만은 남해안 중앙부에 위치하고 있는 반 폐쇄형의 만으로 내만 주위에 제철소, 석유정유단지 등의 다양한 대규모 산업단지 및 산업활동에 위한 컨테이너 항만시설이 잘 발달해 있다. 광양만에는 대형선박의 입출항은 물론 작은 규모의 포구가 만의 주변에 산재해 있어 비교적 선박기인의 TBT 화합물을 포함하여 다양한 유기오염물질이 발생할 수 있는 주변환경을 갖추고 있다. 실험실의 노출시험에 사용된 넙치는 현장에서의 채집이 용이하지 않은 관계로 비교적 국내 연안에서 쉽게 잡히는 도다리(*Pleuronichthys cornutus*)를 대상어종으로 하였다. 광양만 내만 해역에서는 15마리, 소리도 해역에서는 10마리의 도다리를 채집하였으며, 비슷한 크기의 도다리를 각각 4마리씩 취해서 시료로 사용하였다. 광양만 내만에서 시료로 사용된 도다리의 평균 전장은 20 cm, 평균 중량은 180 g였으며, 소리도에서 시료로 사용된 도다리의

평균 전장과 중량은 각각 23 cm, 210 g이었다. 두 지역에서 채집된 도다리의 혈청, 간 및 근육은 선상에서 분리하였으며 시료처리와 보관은 1과 같다.

3. 분석과정

유기주석화합물의 분석과정은 Shim *et al.* (2002)의 방법을 따랐다. 간 및 근육은 Tekmar tissuemizer로 균질화한 후 50 mL 폴리프로필렌 원심분리튜브에 일정량(2.0~5.0 g)을 담아 유기주석화합물 분석하는데 사용하였고, 무게접시에 균질화된 시료 1.0~2.0 g을 취해서 건중량 측정에 사용하였다. 전처리 과정에서 일어날 수 있는 손실오차를 보정하기 위해 내부표준물질로 tripropyltin chloride (TPnT; Aldrich, 95%)를 시료에 첨가한 후 50% (v/v) 염산 10 mL 넣어 30분간 방치시킨 후 0.1% tropolone이 함유된 디클로로메탄(dichloromethane, DCM)을 20 mL 넣어 교반기로 3시간 동안 추출하였다. 각 개체별로 원심 분리된 혈청은 15 mL 유리 실험관에 약 1 g 담아 내부표준물질을 넣은 후 염산 2 mL와 DCM 4 mL 넣고 추출하였다. 간, 근육 및 혈청으로부터 추출된 시료는 4,000 rpm에서 10분간 원심분리시킨 후 추출용매를 유리 시험관에 2 mL 옮겨 담아 질소가스 아래에서 수 μ L 정도로 농축시킨 후 노르말렉산 2 mL을 넣어 치환하였다. 이후 프로필마그네슘 브로마이드(n-Propylmagnesium Bromide, 27% in Tetrahydrofuran, ca. 2 M, Tokyo Kaseikogyo Co., Japan) 250 μ L 넣고 혼합기로 섞어서 20분간 방치하였다. 0.4 N 황산 4 mL 첨가하여 중성화시킨 후 3,500 rpm에서 10분간 원심분리하고 노르말렉산 증만을 취하여 Florisil 컬럼으로 정제하였다. 정제된 시료는 질소가스로 농축시킨 후 내부표준물질로 Tetra-butyltin (TeBT; Aldrich, 93%)을 넣고 불꽃광학검출기(flame photometric detector: FPD)가 장착된 가스크로마토그래프(GC)로 분석하였다.

European Commission에서 혼합으로 제조한 표준물질(CRM 477)에는 monobutyltin (MBT): 1.50 ± 0.28 , dibutyltin (DBT): 1.54 ± 0.12 및 TBT: 2.20 ± 0.19 mg/kg의 공인된 표준 값이 제시되어 있으며, 분석의 정확성 검정을 위한 정도 관리의 정량 분석결과(n=6) MBT: 1.58 ± 0.04 , DBT: 1.55 ± 0.07 , TBT: 1.89 ± 0.07 mg/kg의 농도 범위를 보였다.

결 과

1. 넙치 중의 부틸주석화합물 측정

TBT 화합물에 노출된 넙치의 혈청, 간 및 근육에서 부틸주석화합물(ΣBT: MBT+DBT+TBT)을 분석 하였다. 간과 근육은 건중량 측정이 가능하므로 직접적인 농도 비교를 위하여 건중량 농도로 표시 하였으며, 개체 별로 분석된 혈청은 각각의 노출기간 별로 습중량 기준의 평균농도로 나타냈다. 부틸주석화합물의 농도의 단위는 개별 부틸주석화합물간의 직접적인 농도비교를 위하여 주석(Sn)으로 나타냈다. 이후에 표시된 ng/g의 농도는 ng Sn/g의 농도를 뜻한다. 전처리 과정의 오차 보정을 위한 내부표준물질인 TPenT의 평균회수율과 편차는 혈청의 경우 TBT 노출구에서 101±0.05%, 대조구는 104±0.02%를 보였다. 간 및 근육의 TPenT의 평균회수율 및 편차는 TBT 노출구 91±0.06%이며, 대조구 106±0.04% 범위를 나타냈다. 혈청, 간 및 근육의 분석검출한계 (method detection limit) 값은 < 3 ng/g이었다.

1) 혈청

대조구 시료에서 60일 동안 혈청의 TBT 농도는 미검출~15 ng/g 범위를 보였다. TBT 화합물의 분해산물인 DBT 및 MBT 화합물은 검출되지 않았다. TBT 노출구의 혈청의 TBT 농도는 노출 기간이 경과함에 따라 83~2,227 ng/g 범위를 보였다(Fig. 2). 노출 1일차의 TBT 농도는 평균 83 ng/g 검출되었으며, 7일차는 6배로 높은 499 ng/g 값과 노출 14일은 2배 이상이 증가된 1,115 ng/g으로 비교적 노출 초기에 뚜렷하게 빠른 TBT 축적양상을 나타냈다. 노출 30일차의 TBT 농도는 1,412 ng/g이었다. 노출 60일차의 TBT는 2,227 ng/g으로 지속적으로 증가하는 경향을 보였으나, 노출 초기와 비교하여 증가 속도는 노출기간이 길어질수록 점차 감소하였다. TBT의 분해산물인 DBT는 미검출~56 ng/g 범위로 낮은 분해 양상을 보였다.

2) 간

대조구의 간 및 근육에서는 3종의 부틸주석화합물이 검출되지 않았다. TBT 노출구의 간에서 TBT, DBT 및 MBT 화합물이 모두 검출되었다. 노출 60

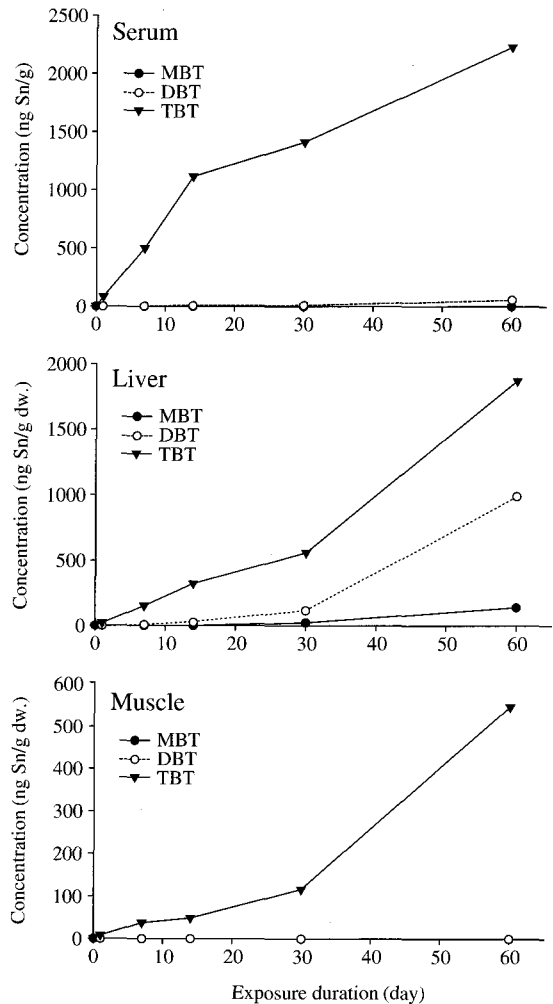


Fig. 2. Butyltin concentrations in tissues of olive flounder exposed to tributyltin chloride (0.1 µg TBT/L) for 60 days.

일 동안 간에서 검출된 TBT 농도범위는 20~1,873 ng/g으로 노출경과에 따라 농도 증가 경향을 나타냈다(Fig. 2). DBT는 미검출~990 ng/g, MBT는 미검출~141 ng/g의 범위로 TBT 농도가 상대적으로 높았다. 노출 1일에서 14일의 TBT 축적 농도 범위는 20~323 ng/g을 보였다. 노출 30일 및 60일차의 간에서 TBT 농도는 각각 560 ng/g, 1,873 ng/g으로 3배 이상의 증가 값을 나타냈다. 노출 60일 동안 90배 이상 TBT 화합물이 간에 축적되었으며, DBT는 990 ng/g으로 TBT와 같이 뚜렷이 증가하는 경

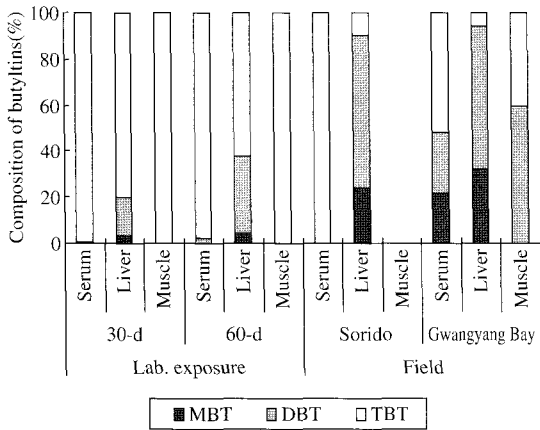


Fig. 3. Percent compositions of MBT, DBT and TBT in serum, liver, and muscle of olive flounder exposed to TBT (Lab. exposure) and feral fine-spotted flounder collected in Gwangyang Bay and Sorido, Korea (Field).

Table 1. Concentration of butyltin compounds in tissues of feral fine-spotted flounder (*Pleuronichthys cornutus*) collected in October 2001 from Gwangyang Bay and Sorido, Korea

Location	Tissue ¹	Butyltin concentration (ng Sn/g)			
		MBT	DBT	TBT	ΣBT ²
Gwangyang Bay (MYODO)	Serum (n=4) (mean ± sd)	50 ± 28	60 ± 14	119 ± 81	229 ± 122
	Liver	997	1929	181	3107
	Muscle	nd ³	43	29	72
SORIDO	Serum (n=4) (mean ± sd)	nd	nd	7 ± 7	7 ± 7
	Liver	29	79	12	120
	Muscle	nd	nd	nd	

¹serum: wet-weight basis, liver and muscle: dry-weight basis

²ΣBT: (MBT+DBT+TBT)

³not detected

향을 보였다. MBT 화합물은 노출 14일까지 검출되지 않았으며 30일 이후부터 DBT에 비하여 현저히 낮은 농도를 보였으나, 서서히 증가하는 경향을 나타냈다. 노출 1일에서 30일까지 ΣBT 중의 TBT 구성비율은 80% 이상을 보였으며 60일차는 62%로 다소 감소경향을 나타낸 반면에 DBT 구성비율은 17% 이하에서 33%로 증가 하였다(Fig. 3). 노출 7

일에서 60일까지의 DBT/TBT 비는 0.05에서 0.53의 증가 값을 보였다. ΣBT 중의 MBT 구성비율은 노출 60일 동안 5% 이내를 나타냈다.

3) 근육

근육의 TBT 축적양상은 TBT 농도가 노출 초기에 급격히 상승한 혈청과는 다르게 노출경과에 따라 서서히 증가하는 경향을 보였다(Fig. 2). 혈청(2,227 ng/g) 및 간(1,873 ng/g)의 농도와 비교하여 근육의 TBT농도 범위는 8~546 ng/g으로 대체로 낮았다. 노출 1일에서 14일까지의 TBT 농도는 50 ng/g 이하를 보였으며, 노출 30일 및 60일에서 근육의 TBT 농도는 각각 117 ng/g, 546 ng/g으로 지속적인 TBT 축적을 보였다. 반면에 DBT 및 MBT는 검출되지 않았다.

2. 환경 내 도다리종의 TBT 농도

광양만의 묘도 주변과 대조구인 소리도 주변에서 채집된 도다리 시료에서 뚜렷한 TBT 농도분포 차이를 보였다 (Table 1). 광양만 묘도 정점의 도다리 조직 중 혈청, 간 및 근육에서 TBT 농도는 각각 119 ng/g, 181 ng/g 및 29 ng/g으로 간에서 높게 검출되었다. 혈청에서 ΣBT 중의 TBT 구성비율은 52%로 나타냈다. DBT 화합물은 간(1,929 ng/g) > 혈청(60 ng/g) > 근육(43 ng/g)으로 간에서 매우 높게 검출되었으며, ΣBT 중의 DBT 구성비율은 62%를 나타냈다. 근육에서도 이와 유사한 DBT 구성비율을 나타냈다. MBT 화합물은 997 ng/g으로 간에서 높게 검출되었다. 소리도 정점의 간에서 DBT 구성비율은 광양만 묘도 자료와 유사하였다.

고 찰

TBT 화합물에 노출된 어류조직 중의 TBT 축적 경향은 TBT의 노출농도(el Hassani *et al.*, 2005), 노출 기간과 어류의 종류 및 크기(Oshima *et al.*, 1998; Krone and Stein, 1999; Qun-Fang *et al.*, 2002)에 따라 차이를 나타내고 있다 (Table 2). 전반적으로 TBT 노출 60일 동안 혈청, 간 및 근육에서 TBT 축적은 뚜렷하게 증가 경향을 보였다. 혈청에서 TBT 축적은 간 및 근육과 비교하여 노출초기에 현저하게 높게 나타났다. 반면에 TBT 노출기간이 증가함

Table 2. Comparison of TBT concentrations in fish tissues among the laboratory exposure experiments

Fish species (exposure duration: day)	Exposure concentration ¹	Concentration (ng/g)			Reference ⁴	
		Units	Serum	liver		Muscle
English sole (1)	0.93 mg/kg (I)	Sn	—	495 ²	—	1
Starry flounder (1)	0.93 mg/kg (I)	Sn	—	3234 ²	—	"
Dab (4)	2.5 mg/kg (I)	TBT	978 ²	172 ²	18 ²	2
Japanese flounder (8)	2.5 mg/kg (I)	TBT	1091 ²	147 ²	49 ²	"
Sea bass (21)	5.0 µg/L (W)	TBT	—	9390 ²	803 ²	3
Sea bass (28)	2.5 µg/L (W)	TBT	—	7810 ²	116 ²	"
Minnnow (7)	5.0 µg/L (W)	Sn	—	—	686 ²	4
Olive flounder (30)	0.365 µg/L (W)	Sn	2400 ²	716 ³	361 ³	5
Olive flounder (60)	0.1 µg/L (W)	Sn	2227 ²	1873 ³	546 ³	This study

¹I: intraperitoneal injection, W: Water exposure

²wet weight

³dry weight

⁴1: Krone and Stein (1999). 2: Oshima *et al.* (1998). 3: el Hassani *et al.* (2005). 4: Qun-Fang *et al.* (2002). 5: Shim *et al.* (2002)

Table 3. Comparison of TBT concentrations in fish tissues among the field samples

Fish species/Location	Tissue	Concentration (ng/g)			Reference ³
		MBT	DBT	TBT	
<i>Platichthys flesus</i> /Danish coast	Liver ¹	19	200	40	1
<i>Platichthys flesus</i> /Polish coast	Liver ¹	nd~19	4.7~286	0.1~35	2
Fine-spotted flounder/Masan Bay, Korea	Serum ¹	37~95	26~65	179~352	3
	Liver ²	16~50	20~128	37~77	"
	Muscle ²	4~6	5~15	7~17	"
<i>Paralichthys olivaceus</i> /Japan	Serum ¹	nd	22	609	4
	Liver ¹	<10	29	49	"
	Muscle ¹	nd	10	17	"
<i>Limanda yokohamae</i> /Japan	Serum ¹	nd	22	253	4
	Liver ¹	128	342	15	"
	Muscle ¹	nd	<10	<10	"

¹wet weight

²dry weight

³1: Strand and Jacobsen (2005). 2: Albalat *et al.* (2002). 3: Shim *et al.* (2002). 4: Oshima *et al.* (1997)

에 따라 혈청 내 TBT 축적은 상대적으로 크지 않음을 보였다. Oshima *et al.* (1998)는 어류 중의 다양한 조직 가운데 혈청에서의 높은 TBT 농도는 TBT가 양이온으로써 혈액 중의 단백질과 결합에 의한 것으로 설명하였다. 혈청에서 TBT 대사산물인 DBT 및 MBT 화합물 농도가 매우 낮게 나타났는데, 혈청 특성상 분비 및 대사보다는 TBT 화합물의 빠른 흡수작용이 우세한 결과로 해석될 수 있다 (Barron, 1990). 3종의 부틸주석화합물이 검출된 것은 TBT 노출기간이 경과함에 따라 TBT 축적뿐

만 아니라 DBT 및 MBT도 증가하는 경향을 보였다. 생물 중의 간조직은 고분자 단백질에 의해 TBT 결합이 용이할 수도 있으며 (Kannan and Falandysz, 1997), Mixed Function Oxidase (MFO) 활성이 다른 조직에 비해 높아 (Lee, 1991) TBT의 축적과 분해가 동시에 일어나는 조직으로 사료될 수 있다. 동일 종으로 수행된 이전의 연구에서 TBT 노출농도 (36.5~7,300 ng/L)가 높아질수록 간에서 TBT의 구성비율은 46%에서 82%로 증가함을 보였다 (Shim *et al.*, 2003). 근육은 대체로 지방함량이 낮고 에너

지 흡수나 대사과정의 관여가 적기 때문에 DBT 및 MBT 화합물이 검출되지 않은 것으로 사료된다.

환경시료 중의 어류조직 내 축적된 부틸주석화합물의 농도를 요약 비교하였다(Table 3). Table 3에 비교한 바와 같이 TBT 농도는 혈청에서 우세하였으며 DBT는 간에서 높은 경향을 나타냈는데, 광양만 및 소리도 정점에서 검출된 도다리 중의 부틸주석화합물 축적경향 결과와 비교적 유사함을 알 수 있다. 광양만의 도다리 조직에서 TBT 축적은 간>혈청>근육 순으로 혈청보다 간의 TBT 농도가 다소 높기는 하나, TBT 구성비율은 혈청에서 높음을 보였다. 이 연구 결과와 비교하여 Shim *et al.* (2002)과 Oshima *et al.* (1997)의 연구에서 환경시료 중의 TBT 농도의 조직별 분포는 혈청에서 높은 경향을 나타냈는데, 오염지역의 TBT 분포특성과 어류 종의 차이로 기인될 수 있다. Albalat *et al.* (2002)가 TBT 유입지역과 오염이 낮은 외해의 넙치(*P. flesus*)의 간에서 보고한 부틸주석화합물 농도 값인 4.6~286 ng/g, nd~4.7 ng/g와 비교하여 광양만 및 소리도의 도다리 간에서의 농도가 높았다. 한편 현장시료의 근육에서 TBT 분해산물은 낮은 농도를 보인 반면(Oshima *et al.*, 1997; Shim *et al.*, 2002), 광양만에서는 근육 중의 DBT 농도가 비교적 높은 값을 나타냈다. 실제로 해수 중에는 실험실 노출과 달리 DBT와 MBT가 항상 TBT와 함께 존재한다. 이것은 방오도료에서 유입된 TBT가 분해되었거나, 또는 DBT 및 MBT 화합물의 유입원이 존재함을 시사하며, 해수순환이 원활하지 않은 주변환경특성과 인접지역의 공단폐수 및 생활하수로부터 오염물질 유입이 기여한 것으로 사료된다(김규홍, 1997; Hashimoto *et al.*, 1998). 광양만의 도다리 간에서 TBT 농도의 10배 이상의 DBT 농도가 검출되고 MBT도 약 1,000 ng/g 수준까지 높게 검출된 것은 해수로부터 직접적으로 DBT 및 MBT를 흡수한 것과 간에 축적된 TBT가 장기간에 걸쳐 DBT 및 MBT로 분해된 것이 모두 반영된 결과로 사료된다. Albalat *et al.* (2002)는 간에서 DBT 화합물의 축적은 세포 내 단백질 결합에 의해서 쉽게 제거나 대사 되지 않음을 제안하였다. TBT 노출구의 혈청에서 낮은 DBT 및 MBT 농도를 보인 것과 비교하여 광양만 정점의 혈청에서 DBT 및 MBT 화합물이 높게 검출된 것 역시 해수를 통한 유입 가능성을 시사한다.

결 론

TBT의 장기간 노출은 어류간에서 지속적인 TBT축적과 동시에 대사를 반영하는 DBT 및 MBT가 증가함에 따라 TBT 축적 및 대사의 양면성을 뚜렷하게 나타냈다. 반면에 혈청에서 TBT 축적은 장기노출에 비해 노출초기에 현저하게 높음을 나타냈다. 어류조직 중에 TBT 축적 양상은 TBT 노출 기간에 따라 조직 특성에 의한 차이를 나타냈다. TBT 노출 실험에서 어류 체내조직 중에 간 및 근육의 건중량 농도를 감안하면 수분함량이 90%인 혈청에서의 높은 TBT 축적은 TBT 오염에 민감한 단기간의 TBT 노출을 반영함을 알 수 있었다. 또한 혈청에서 다른 조직에 비해 TBT 노출초기에 우세하게 높은 TBT 화합물의 구성비율은 주변 해수로부터 최근의 TBT 유입 여부를 반영할 수 있을 것으로 사료된다. 그러나 수계 환경 내 노출지표로 적절하게 활용할 수 있기 위해서는 다양한 환경적 요인들을 반영할 수 있는 어류종의 TBT 노출자료 축적이 필요하다.

감사의 글

논문을 심사해 주신 세 분의 심사위원께 감사드립니다. 본 연구는 한국해양연구원 기본사업(PE977-04)의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 김규홍. 광양만내 유기주석화합물의 해수, 퇴적물, 생물중 농도 및 분포 상관관계, 부경대학교 이학석사논문 1997; 19-14.
- Alzieu Cl. Environmental problems caused by TBT in France: assessment, regulations, prospects. *Mar Environ Res* 1991; 32: 7-17.
- Alzieu Cl. Environmental impact of TBT: the French experience, *Sci Total Environ* 2000; 258: 99-102.
- Albalat A, Potrykus J, Pempkowiak J and Porte C. Assessment of organotin pollution along the Polish coast (Baltic Sea) by using mussels and fish as sentinel organisms, *Chemosphere* 2002; 47:165-171.
- Barron MG. Bioconcentration, *Environ Sci Technol* 1990;

- 24(11): 1612-1618.
- Diez S, Abalos M and Bayona JM. Organotin contamination in sediments from the Western Mediterranean enclosures following 10 years of TBT regulation, *Water Res* 2002; 36: 905-918.
- Grinwis GCM, Boonstra A, van den Brandhof EJ, Dormans JAMA, Engelsma M, Kuiper RV, van Loveren H, Wester PW, Vaal MA, Vethaak AD and Vos JG. Short-term toxicity of bis (tri-*n*-butyltin)oxide in flounder (*Platichthys flesus*): Pathology and immune function, *Aquat Toxicol* 1998; 37: 15-36.
- el Hassani LH, Frenich AG, Vidal JLM, Muros MJS and Benajiba MH. Study of the accumulation of tributyltin and triphenyltin compounds and their main metabolites in the sea bass, *Dicentrarchus labrax*, under laboratory conditions, *Sci Total Environ* 2005; 348: 191-198.
- Hashimoto S, Watanabe M, Noda Y, Hayashi T, Kurita Y, Takasu Y and Otsuki A. Concentration and distribution of butyltin compounds in a heavy tanker route in the strait of Malacca and in Tokyo Bay, *Mar Environ Res* 1998; 45: 169-177.
- Horiguchi T, Shiraishi H, Shimizu M and Morita M. Imposex and organotin compounds in *Thais clavigera* and *T. bronni* in Japan, *J Mar Biol Ass UK* 1994; 74: 651-669.
- Ikeda K and Yamada H. Changes in dietary bioaccumulation of tributyltin chloride (TBTCl) in red sea bream (*Pagrus major*) with the concentration in feed, *Wat Res* 2003; 37: 1497-1504.
- Kannan K and Falandysz J. Butyltin residues in sediment, fish, fish-eating birds, harbour porpoise and human tissues from the polish coast of the Baltic Sea, *Mar Pollut Bull* 1997; 34: 203-207.
- Krone CA and Stein JE. Species dependent biotransformation and tissue distribution of tributyltin in two marine teleosts, *Aquat Toxicol* 1999; 45: 209-222.
- Lee RF. Metabolism of tributyltin by marine animals and possible linkages to effects, *Mar Environ Res* 1991; 32: 29-35.
- Meador JP. Comparative toxicokinetics of tributyltin in five marine species and its utility in predicting bioaccumulation and acute toxicity, *Aquat Toxicol* 1997; 37: 307-326.
- Morcillo Y, Borghi V and Porte C. Survey of organotin compounds in the Western Mediterranean using molluscs and fish as sentinel organisms, *Arch Environ Contam Toxicol* 1997; 32: 198-203.
- Murai R, Takahashi S, Tababe S and Takeuchi I. Status of butyltin pollution along the coasts of western Japan in 2001, 11 years after partial restrictions on the usage of tributyltin, *Mar Pollut Bull* 2005; 51: 940-949.
- Nakayama K, Oshima Y, Yamaguchi T, Tsuruda Y, Kang IJ, Kobayashi M, Imada N and Honjo T. Fertilization success and sexual behavior in male medaka, *Oryzias latipes*, exposed to tributyltin, *Chemosphere* 2004; 55: 1331-1337.
- Oshima Y, Nirmala K, Go J, Yokota Y and Koyama J. High accumulation of tributyltin in blood among the tissues of fish and applicability to environmental monitoring, *Environ Toxicol Chem* 1997; 16(7): 1515-1517.
- Oshima Y, Nirmala K, Yokota Y, Go J, Shimasaki Y, Nakao M, Lee RF, Imada N, Honjo T and Kobayashi K. Accumulation of tributyltin (TBT) in the blood of flounder and dab intraparitoneally administered with TBT, *Mar Environ Res* 1998; 46(1-5): 587-590.
- Qun-Fang Z, Gui-Bin J and Ji-Yan L. Effects of sublethal levels of tributyltin chloride in a new toxicity test organism: the Chinese rare minnow (*Gobiocypris rarus*), *Arch Environ Contam Toxicol* 2002; 42: 332-337.
- Rudel H, Lepper P and Steinhanses J. Retrospective monitoring of organotin compounds in marine biota from 1985 to 1999: results from the german environmental specimen bank, *Environ Sci Technol* 2003; 37: 1731-1738.
- Shim WJ, Jeon JK, Oh JR, Kim NS and Lee SH. Accumulation of tributyltin in the blood of fish: its application for monitoring in the marine environment, *Environ Toxicol Chem* 2002; 21(7): 1451-1455.
- Shim WJ, Jeon JK, Hong SH, Kim NS, Yim UH, Oh JR and Shin YB. Accumulation of tributyltin in olive flounder, *Paralichthys olivaceus*: its effect on heptatin cytochrome P450, *Arch Environ Contam Toxicol* 2003; 44: 390-397.
- Shim WJ, Yim UH, Kim NS, Hong SH and Oh JR. Tributyltin compound in sediments and tissues of oyster and rock shell in Gwangyang Bay, Korea, *Korean J Environ Biol* 2004; 22: 63-70.
- Strand J and Jacobsen JA. Accumulation and trophic transfer of organotins in a marine food web from the Danish coastal waters, *Sci Total Environ* 2005; 390: 72-85.
- Sudaryanto A, Takahashi S, Iwata H, Tanabe S and Ismail A. Contamination of butyltin compounds in Malaysian marine environments, *Environ Pollut* 2004; 130: 347-350.
- Yamada H, Tateishi M and Takayanagi K. Bioaccumulation of organotin compounds in the red sea bream (*Pagrus major*) by two uptake pathways: dietary uptake and direct uptake from water, *Environ Toxicol Chem* 1994; 13(9): 1415-1422.