

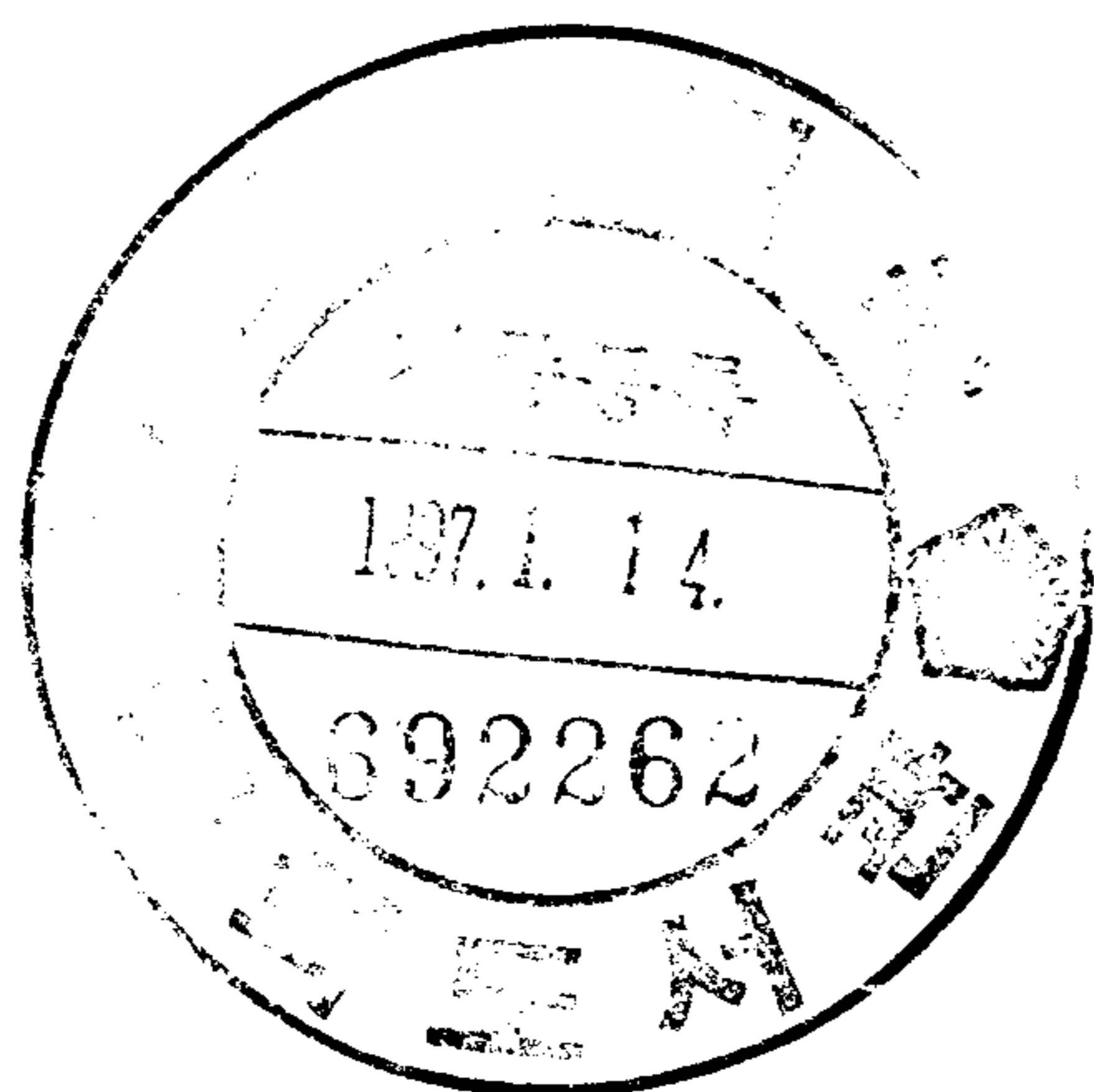
TBT 오염실태 조사 및 대책 수립 연구

Studies on TBT contamination in
marine environment of Korea

1996. 10

연구 기관
서울대학교

농림수산부



제 출 문

농림수산부 장관 귀하

본 보고서를 “TBT 오염실태 조사 및 대책 수립 연구” 과제의 연차보고서로 제출합니다.

1996. 10. 30.

주관연구기관명 : 서울대학교
총괄연구책임자 : 심재형
연 구 원 : 오재룡
 강성현
 심원준
 박명길
 임운혁
 강정훈
 박재연
 홍상희
 김보연
 장현숙

여 백

요 약 문

I. 제 목

TBT 오염실태 조사 및 대책 수립에 관한 연구

II. 연구개발의 목적 및 중요성

선박용 페인트나 어망, 어구에 사용하는 방오제에 생물 부착 방해제로 널리 사용되고 있는 트리부틸주석(TBT) 등 유기 주석계 화합물은 높은 독성 때문에 해수중으로 방출되어 패류나 어류 등 비표적 생물에게 여러가지 영향을 미치는 것으로 밝혀졌다. 이에 따라 미국, 프랑스, 영국, 일본, EC 등 선진국에서 TBT의 사용을 규제하기 시작했으나, 우리나라에서는 TBT를 아직까지 규제하지 않고 있어 최근 각종 패류의 피해가 나타나고 있으며, 패각 기형이나 성전환 등의 영향이 남해안 일대에서 광범위하게 관찰되고 있다.

'92년부터 남해안 일대의 수하식 굴양식장에서는 채묘가 급격히 감소하는 이상현상이 발생하였으며 최근까지도 채묘 부진으로 종패확보에 큰 어려움을 겪고 있다. 남해안 일대의 원인 모를 굴 채묘 감소로 채묘 소요량을 충당키 위해 외국에서 종패를 수입하고, 타지역에서 종패를 확보하여 양식하고 있으나, 채묘 감소의 원인은 정확히 밝혀지지 않고 있다. 채묘부진 외에 어패류의 생산량 역시 감소하고 있다. 먹이, 오염물질 유입, 등 기타 환경 요인이 영향을 미치고 있는 것으로 생각되고 있으나, 선박 도료에 방오제로서 첨가되는 TBT가 어느정도 영향을 미치는가는 밝혀진 바가 없다.

남해안 일대의 TBT 오염은 이미 고동류의 임포섹스(암컷의 성전환

현상)을 유발하고 있음이 밝혀졌으며, 임포섹스가 계속 진행되면 암컷의 불임을 유발하고, 나아가 암컷의 선택적 치사로 암수의 성비가 크게 변동하게 된다.

본 연구팀의 기초 조사결과 진해만 일대에서 채집된 굴과 진주담치의 체내에서 외국의 오염된 해역에서 측정된 농도와 비슷한 수준의 TBT가 검출되었고 외국에서 나타났던 굴 패각의 기형이 충무산 양식굴과 진해만의 굴에서 광범위하게 관찰됨에 따라 TBT 오염이 이미 심각한 상태에 있다는 것을 알 수 있다. 아울러, 마산 진해만에서 대수리, 빨두두럭 고동 등 2종의 고동류에 대해 임포섹스를 조사한 결과 전 조사정점의 고동에서 임포섹스가 이미 발생해 있다는 것이 밝혀졌고, 일부 지역에서는 암수의 성비 불균형상태가 크게 나타나 개체군의 감소가 우려되고 있는 실정이다.

그러므로 전국 주요항(포)구 일대의 TBT 오염현황 및 추세를 정확히 규명하고 각종 패류 양식에 미치는 영향을 과학적으로 규명하여 시급히 대책을 마련하지 않을 경우 각종 패류 생산에 큰 영향을 초래할 수 있으며 외국에서와 같은 막대한 어업 피해를 유발할 수도 있다. 우리나라에서는 아직까지 선박 페인트나 방오제에 대하여 TBT의 사용을 전혀 규제하지 않고 있는 실정으로 하루빨리 선진 외국과 같이 TBT 규제법을 제정, 규제해야 한다. 그러기 위해서는 과학적인 실태조사와 연구가 선행되어야 하며, 이에따른 적절한 대책이 수립되어야 할 것이다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

국내 연안의 TBT 오염실태에 대한 조사는 극히 일부 해역에서 제한적

으로 시행된 것이 전부이며, 종합적이고 체계적인 전국 오염실태 조사는 전무한 실정이다. 본 연구에서는 우리나라 주변의 TBT 오염실태를 파악하고자 주요 항(포)구를 포함하는 전국 16개 해역에서 퇴적물과 생물시료 중의 TBT 및 이의 분해산물인 디부틸주석(DBT)과 모노부틸주석(MBT)을 분석하였다.

전국 주요항구 중 선박과 조선 활동이 활발한 울산, 부산, 마산, 목포, 군산에서는 일련의 표층퇴적물 시료를 분석, 퇴적물 중의 TBT 농도 구배를 밝힘으로써 각 해역별 주요 TBT 오염원을 파악하고자 하였다. 위의 5개 해역을 포함한 나머지 속초, 울진, 울릉도, 독도, 포항, 온산, 고현, 원문포, 여수, 태안, 인천해역에서는 이매패류 중의 TBT 농도를 분석하였다. 이매패류 중의 TBT 분석을 통해 생물체에 축적된 TBT의 해역별 오염정도를 파악하고, 생체 축적 경향을 밝히기 위하여 하였다. 한편 고등류에서 TBT에 의하여 발현되는 임포섹스 현상의 전국적인 조사를 통하여 TBT의 고등류에 대한 생물학적 영향을 파악하고, TBT를 모니터링하기 위한 도구로서의 유용성을 평가하였다.

IV. 연구결과 및 활용에 관한 건의

본 조사를 통해 우리나라 전국 주요 항(포)구 주변 해역의 TBT 오염실태를 파악한 결과 이미 외국에서 보고된 바와같이 퇴적물과 생물체 모두에서 상당한 수준까지 진행되어 있음을 확인하였으며, TBT의 오염은 예상과 같이 선박 및 조선 활동과 밀접하게 관련되어 있다. 퇴적물과 생물체 중의 TBT 농도는 모두 외국에서 보고된 농도 범위와 유사하였으나 일부 정점에서는 심각할 정도로 높은 값을 보이고 있다. 더욱이 전국적으로 확인된 임포섹스 현상은 TBT가 생물체에 실질적으로 영향을 미치고 있음을 보여주고 있다.

본 연구에서 조사된 자료는 우리나라의 전국적인 TBT 오염실태를 1차적으로 파악하고, 규제대책을 수립하기 위한 기본자료로 활용될 수 있다. 규제대책 수립을 위해서는 환경기준 농도 설정을 위한 기준이 필요하며, 이에 는 해역별 농도분포 양상과 정도가 중요한 요소가 된다. 또한 선박에 대한 TBT의 사용 규제방법을 마련하기 위해서는 해역별 TBT의 정확한 오염원과 각 오염원별 기여정도를 파악해야하며, 본 연구자료는 이를 위한 자료로 활용될 수 있다.

규제법 국내수용 이후에 규제의 효율성을 평가하기 위해서는 규제이전의 비교자료가 필수적이므로, 전국적으로 처음 실시된 본 연구자료는 비교평가를 위한 기초 자료로 이용될 수 있다. 또한 TBT의 장기적인 오염추세를 파악하기 위해서는 다년간의 축적된 자료가 요구되는 바, 본 연구는 장기적인 TBT 모니터링을 위한 자료 축적의 시작단계라고 할 수 있다.

SUMMARY

Organotin compounds are one of the most widely used organometallic chemicals. Since an organotin compound was firstly applied as a mothproofing agent in 1925 (Thompson *et al.*, 1985), an increasing number of organotin compounds have been produced for very different purposes. The two most important applications are as heat stabilizer for synthetic polymers (e.g. PVC) and agricultural biocides. They are also used as biocidal additives in antifouling paints to prevent adherence of sedentary organisms to ship hull and other structural surfaces immersed in seawater.

Organotins, in particular tributyltin (TBT) are considered to be dangerous chemicals because of their deleterious effects on non-target marine organisms. Since their adverse effects on oyster farmings near marina were revealed (Alzieu, 1986), a series of studies have demonstrated that organotin compounds are highly toxic towards marine organisms. These compounds even below a ppb level in seawater cause oyster shell anomalies and spat fall failure (Alzieu, 1986), reduced growth and viability of various larvae (Beaumont and Budd, 1984), and imposex (imposition of male sexual organs on female) on neogastropod (Bryan *et al.*, 1986).

Major pathway of organotin compounds released to marine environment is via uses as antifouling agents. Sewage sludge through riverine discharge maybe partly accounts for the inputs of these

compounds (Tolosa *et al.*, 1992). These compounds except tetraorganotin of low molecular weight are not easy to be in gaseous phase (Maguire *et al.*, 1983; Thompson *et al.*, 1985) because of their non-volatile properties. But they are readily adsorbed to solid surface (Stang and Seligman, 1987) due to hydrophobicity given by substituted hydrocarbon chain. Organotin compounds adsorbed to particulate matters may be removed from water column to benthic environment resulting in increased sediment concentration.

Organotin compounds undergo abiotic and biotic degradation processes in natural condition. The degradation produces de-alkylated or -arylated compounds as well as inorganic tin. Half-life of tributyltin compound in natural condition ranges from several days to 10 months (Maguire and Tkacz, 1985), although a few data are available. But butyltin compounds may persist for several years in anoxic condition (WHO, 1980).

A better understanding of the hazard of organotin compounds requires an identification of their sources and evaluation of their inputs and pathways with respect to the distribution among particular species. However, the contamination of organotins in coastal area usually has been monitored only at a few selected sites. Furthermore, many of the samplings are concentrated near marina that is even not ecologically important. To my knowledge, extensive survey data of TBT and TPhT in seawater, sediments, and biota covering whole basin are not well documented yet.

In the present study, TBT and their degradation products in

sediments, and biota from the major ports in Korea were quantitatively determined. The concentrations of various organotin compounds were measured to investigate the extent of contamination. The contribution of some potential sources of these compounds e.g. shipyard, to the organotin background level was studied. Bioaccumulation of these compounds on molluscs was evaluated to understand their partitioning behavior in natural condition. In addition, occurrence and degree of imposex on a gastropod was measured to assess the sublethal effect of organotin compounds, and its usage as a specific biomarker for TBT was assessed.

The results obtained in this study indicated substantial contamination along the coast of Korea in which the butyltin levels were comparable to those reported from other coastal areas. Detectable butyltins were contained in all the compartments analyzed. The distribution patterns of butyltins, as might be expected, were in accordance with boating and dry-docking activities and showed apparent gradient with the distance from the source areas.

Both sediment and biota reflected spatial gradient of organotins and gave a better representation of the contamination of the marine environment than seawater. Therefore, both can be used in monitoring studies. But, not all the organotins exhibit the same behavior in all the compartments. There were apparently different composition of each organotin species in sediments, and biota. Consequently, relative complexity of the environmental fate of organotins indicated that speciation of these compounds is required in monitoring studies.

The imposex in *T. clavigera* and *T. bronni* also indicated substantial contamination of organotins and their serious sublethal stress effects. The rates of imposex in ports were significantly different from the pristine areas. The average sexual ratio of male to female was widely changed. The relative penis length index exceeded 30% at all surveyed areas except two pristine areas. Vas deference that caused reproductive failure in female gastropod was completely developed. The concentrations of TBT in gastropod showed correlation with RPL indices. Therefore, *T. clavigera* and *T. bronni* might be used as a biological indicator of organotin contamination. Measurement of imposex is to be a very quick, cheap, and helpful tool for a preliminary survey of organotin contamination studies.

목 차

표목차.....	15
그림목차	17
제 1 장 서론.....	21
제 1 절 연구개발의 목적과 범위.....	23
제 2 장 TBT 오염실태 조사	29
제 1절 시료채취 및 분석방법	31
1. 시료채취 해역	33
2. 시료채취 방법	49
3. 유기주석 화합물의 분석	49
4. 임포섹스의 측정	51
제 2 절 결과 및 고찰	57
1. 유기주석화합물의 분석법	59
2. 표층퇴적물 중의 유기주석화합물의 농도	61
3. 생물시료 중의 유기주석화합물의 농도.....	84
4. 임포섹스 현황.....	98
제 3 절 결론 및 제언	111
참고 문헌	115

여 백

CONTENTS

List of Tables	15
List of Figure	17
Chapter 1. Introduction	21
Section 1. Objectives and Scope of the Study	23
Chapter 2. TBT Contamination in Korea	29
Section 1. Sampling and Methods	31
1. Sampling locations	33
2. Sampling methods	49
3. Analysis of organotin compounds	49
4. Measurement of imposex	51
Section 2. Results and Discussion	57
1. Analytical procedure of organotins	59
2. Organotin compounds in surface sediments	61
3. Organotin compounds in biota	84
4. Imposex	98
Section 3. Conclusion and Recommendations	111
References	115

여 백

LIST OF TABLES

Table 1. Biota sampling location and collected samples.....	35
Table 2. GC (gas chromatograph) condition for analysis with flame photometric detector (FPD).....	52
Table 3. Organotin percent recoveries from sediment and oyster samples spiked with 0.3-0.4 μ g Sn g ⁻¹ dry weight (NA: not analyzed)	55
Table 4. Method detection limits of butyltin compounds with spiked sediment and oyster samples	56
Table 5. Relative standard deviation (RSD,%) of organotin analysis in oyster. RSD 1; replicate extraction of same sample and RSD 2; replicate injections of same sample	62
Table 6. TBT concentrations in surface sediments in the world	83
Table 7. TBT concentrations in oysters and mussels in the world	97

여 백

LIST OF FIGURES

Fig. 1.	The location map of sampling areas in Korea	34
Fig. 2.	The sampling stations of biota in Sokcho area	36
Fig. 3.	The sampling stations of biota in Uljin area	37
Fig. 4.	The sampling stations of biota in Ullung Island and Tok Island	38
Fig. 5.	The sampling stations of surface sediments and biota in Pohang area	39
Fig. 6.	The sampling stations of surface sediments in Ulsan Bay	41
Fig. 7.	The sampling stations of surface sediments and biota in Onsan area	42
Fig. 8.	The sampling stations of surface sediments and biota in Pusan Bay	43
Fig. 9.	The sampling stations of surface sediments and biota in Chinhae Bay including Masan, Kohyonsong, and Wonmunpo areas	44
Fig. 10.	The sampling stations of biota in Yosu area	45

Fig. 11. The sampling stations of surface sediments and biota in Mokpo area	46
Fig. 12. The sampling stations of surface sediments and biota in Kunsan area	47
Fig. 13. The sampling stations of surface sediments and biota in Taeon(Mallipo) area	48
Fig. 14. The sampling stations of surface sediments and biota in Inchon area	50
Fig. 15. Chromatograms of organotin compounds in standard solution(A) and an oyster sample(B): 1, tetrabutyltin; 2, TBT; 3, DBT; 4,tripentyltin; 5, monophenyltin; 7, triphenyltin; 8, triphenyltin	60
Fig. 16. Butyltin concentrations in surface sediments from Ulsan Bay	64
Fig. 17. Butyltin concentrations in surface sediments from Pohang(PH) and Onsan(OS) areas	66
Fig. 18. Butyltin concentrations in surface sediments from Pusan Bay	67
Fig. 19. Butyltin concentrations in surface sediments from Masan Bay	69

Fig. 20. Butyltin concentrations in surface sediments from Kohyonsong Bay and Wonmunpo Bay	71
Fig. 21. Butyltin concentrations in surface sediments from Mokpo area	73
Fig. 22. Butyltin concentrations in surface sediments from Kunsan area	75
Fig. 23. Butyltin concentrations in surface sediments from Taean and Inchon(TA, Taean; 1, 2, Inchon port; IC1, Songdo)	76
Fig. 24. Arrival of ships by tonnage at major ports in Korea(1991)	78
Fig. 25. Arrival of ships by number at major ports in Korea(1991)	80
Fig. 26. Organotin concentrations in bivalves at the east coast of Korea	86
Fig. 27. Organotin concentrations in bivalves at the south coast of Korea	89
Fig. 28. Organotin concentrations in bivalves at the west coast of Korea	92
Fig. 29. Relationship between tributyltin concentrations in bivalves and in sediments	95

Fig. 30. Degree of imposex in <i>Thais clavigera</i> at the east coast of Korea (RPLI; relative penis length index, %)	100
Fig. 31. Organotin concentrations in <i>Thais clavigera</i> at the east coast of Korea	101
Fig. 32. Degree of imposex in <i>Thais clavigera</i> at the south coast of Korea (RPLI; relative penis length index, %)	103
Fig. 33. Organotin concentrations in <i>Thais clavigera</i> at the south coast of Korea	104
Fig. 34. Degree of imposex in <i>Thais clavigera</i> at the west coast of Korea (RPLI; relative penis length index, %)	105
Fig. 35. Organotin concentrations in <i>Thais clavigera</i> at the west coast of Korea	107
Fig. 36. Relationship between RPLI(relative penis length index, %) and TBT concentrations in <i>Thais clavigera</i>	108

제 1 장

서 론

여 백

제 1 절

연구개발의 목적과 범위

여 백

제 1 장 서 론

제 1 절 연구개발의 목적과 범위

유기주석화합물은 산업적으로 다양하게 이용되고 있는 유기금속화합물 중 하나이다. 1925년에 방충제로 처음 사용된 이후 PVC(polyvinyl chloride) 폴리머의 안정제로 사용되었으며, 유기주석화합물에 살충효과가 있음이 밝혀진 뒤(Thompson *et al.* 1985) 농업과 산업에 다양한 용도로 사용되어 왔다(예 : 살균제, 목재보존제, 감염방지제, 부착방지제 등).

유기주석화합물 생산량의 약 70%는, PVC 폴리머의 안정제로 사용되는 diorganotin과 monoorganotin이 차지한다. 살생물제로 사용되는 triorganotin은 농약이나 부착방지용 페인트를 통하여 유입되는데, 선박이나 수중구조물의 생물체 부착을 막기 위해 사용되는 부착방지용 페인트로부터 용출되어 나오는 유기주석화합물은 고농도로 직접 수중 생태계 내로 방출되기 때문에 중요한 오염원이라 할 수 있다.

수중으로 방출된 유기주석화합물은 광분해(Seligman, 1986)와 생물학적 분해 과정을 거쳐(Reader, 1992; Lee, 1989) 부유물질과 퇴적물 그리고 생물체내로 흡착되거나 축적된다(Laughlin, 1986; Dowson *et al.*, 1993). 유기주석화합물중 triorganotin은 mono-나 diorganotin보다 친유성이 강하여 입자성물질에 잘 흡착한다(Maguire *et al.*, 1983; Dowson, 1993).

유기주석화합물의 독성은 유기사슬의 갯수와 성질에 관련되며, triorganotin 일 때 독성이 가장 크고, 그 중 독성이 강한 TBT가 주로 부착방지용 페인트에 사용되는데, 효과를 증대시키기 위해 트리페닐주석이 함께 사용된다 (Benitez, 1985). TBT는 19세기부터 부착방지제로 사용되

어온 산화구리보다 더 효과적이고 경제적이라는 것이 밝혀지면서 1960년대 말 이래로 사용량이 급증하였다(Anderson and Dally, 1986). 부착방지제로 사용되는 TBT와 TPhT은 페인트에 화학적으로 결합되어 있다가 수화(hydrolysis)에 의해 서서히 용출됨으로서 선박 밑면에 부착하려는 생물들을 붙지 못하게 한다(Benitez *et al.*, 1985). 이렇게 페인트에서 분리되어 나오는 유기주석화합물은 부착성 생물뿐만 아니라 확산을 통해 근처에 있는 비표적생물에 영향을 미치므로써 생물부착을 막는 효과 이외에도 생태계에 인위적인 변화를 초래하게 된다.

TBT로 인한 생태계 교란현상은 1980년대초에 영국과 프랑스에서 참굴(*Crassostrea gigas*)의 패각기형과 개체군의 감소를 통해 처음 보고되었다. 뒤이은 독성실험을 통해서 TBT가 굴의 성장억제와 패각기형을 일으키고(Stephenson *et al.*, 1986; Stephenson, 1991), 치패(spat)의 성장에 영향을 미치며 (Lawler and Aldrich, 1987), 홍합의 성장속도를 감소시키고(Stephenson *et al.*, 1986), 홍합 유생의 높은 사망률을 유도한다는 것이 밝혀졌다(Beaumont and Budd, 1984). 또한 복족류에 임포섹스를 일으키는 것이 밝혀지면서, 임포섹스는 TBT 오염의 유용한 생물지표로서 연구대상이 되었다.

임포섹스(Imposex)란 복족류의 암컷에 수컷의 생식기관이 생겨나는 현상을 말한다. 임포섹스는 1969년 영국의 플리마우스에 서식하는 dog-whelk(*Nucella lapillus*) 암컷에서 처음 발견되었다. 항구와 같이 선박활동이 활발한 지역에서 임포섹스가 증가하며 멀어질수록 발현율이 감소한다는 사실이 관찰된후 많은 연구가들에 의해 선박활동이 많은 곳에서 임포섹스의 높은 발현이 보고되어 왔다(Bryan *et al.*, 1986; Horiguchi *et al.*, 1994; Ten Hallers-Tjabbes, 1994). 유기주석화합물을 생체내 먹이나 물을 통해 주입한 경우, TBT가 가장 임포섹스를 잘 유발함을 보였고(Bryan *et al.*, 1988)

해수 내 < 1 ng/g TBT 농도에서 임포섹스가 유발되었다(Bryan *et al.*, 1986). 임포섹스 발달의 조직학적 연구에 따르면 성기의 형성과 함께 수정관(vas deferens)이 형성되고 완전히 형성된 후에도 과대성장하여 결국 음문(vulva)을 막아 알의 방출이 억제됨으로써 암컷에 불임이 유발되며 이로써 개체군이 감소하게 된다(Gibbs and Bryan, 1986). 현장모니터링에 따르면 선박의 부착방지용 페인트에 의해 오염된 지역에서 불임된 암컷이 많이 관찰되었고 (Bailey & Davies, 1989), TBT의 부착방지제로서 사용이 규제된 후 개체군의 회복이 보고 되었다(Evan *et al.*, 1991).

본 연구에서는 전국 주요 항(포)구의 표층퇴적물과 생물시료 중의 유기주석 화합물 농도를 분석하여 유기주석화합물 오염원을 확인하고, 유기주석화합물의 용출 후 분포되는 경향과 오염현황을 알아보고자 하였으며, 생물간의 유기주석화합물 함량과 축적 경향을 알아보고, 이미 많은 연구대상이 되고 있는 참굴이나 진주담치 외에 유기주석 화합물의 오염정도를 잘 반영할 수 있는 생물을 알아보고자 하였다. 또한 퇴적물과 생물시료의 화학분석과 더불어 대수리에서 나타나는 임포섹스 진행을 조사하여 TBT 오염정도를 간접적으로 평가해보고, 임포섹스가 유기주석화합물 오염의 지표로서의 타당성을 평가하고자 하였다.

여 백

제 2 장

TBT 오염실태 조사

여 백

제 1 절

시료채취 및 분석방법

여 백

제 2 장 TBT 오염실태 조사

제 1 절 시료채취 및 분석방법

1. 시료채취 해역

TBT 분석용 시료는 Fig. 1.에서 보는 바와 같이 동해안의 속초, 울진, 울릉도, 독도, 포항, 울산, 온산, 남해안의 부산, 마산, 고현, 원문, 여수, 서해안의 목포, 군산, 태안(만리포), 인천(송도)의 총 16개 해역에서 채취하였다. 분석용 시료는 퇴적물, 진주담치, 대수리를 채취하는 것을 원칙으로 하였으나, 진주담치가 서식하지 않는 지역은 대체생물로 홍합 또는 참굴을 택하였으며, 대수리가 없는 해역은 같은 신복족류에 속하는 두드럭고둥을 택하였다. 한편, 빨성의 퇴적물이 없는 속초와 울진에서는 퇴적물 시료를 채취하지 않았다. 조사해역별 채취시료는 Table 1에 나타냈다.

동해안 속초해역에서는 어항에 의한 TBT 오염도를 조사하고자 속초항 방파제 끝에서 담치시료를 채집하였으며, 선박의 왕래가 드문 영금정앞 암반에서 비교를 위한 시료를 채집하였다(Fig. 2). 울진해역에서는 어선 10척 미만의 소규모 어항의 안쪽 벽면에서 생물시료를 채취하였으며, 어항 밖의 정점에서 시료를 채취하였다(Fig. 3). 울릉도해역에서는 저동의 어항과 도동의 여객선 항구 방파제 안쪽에서 생물시료를 채취하였으며, 선박의 왕래가 드문 현포에서 비교를 위한 시료를 채취하였고, 독도에서는 서도의 남동쪽 암반에서 생물시료를 채취하였다(Fig. 4). 포항해역은 영일만 중앙부에 위치한 항구 방파제의 안과 밖에서 각각 생물과 퇴적물시료를 채취하였다(Fig. 5). 울산해역은 태화강하구에 이매패류가 서식하지 않아 생물시료를 채취하지 못했으며, 울산항과 장생포항 및 태화강하구에 위치한 수리조

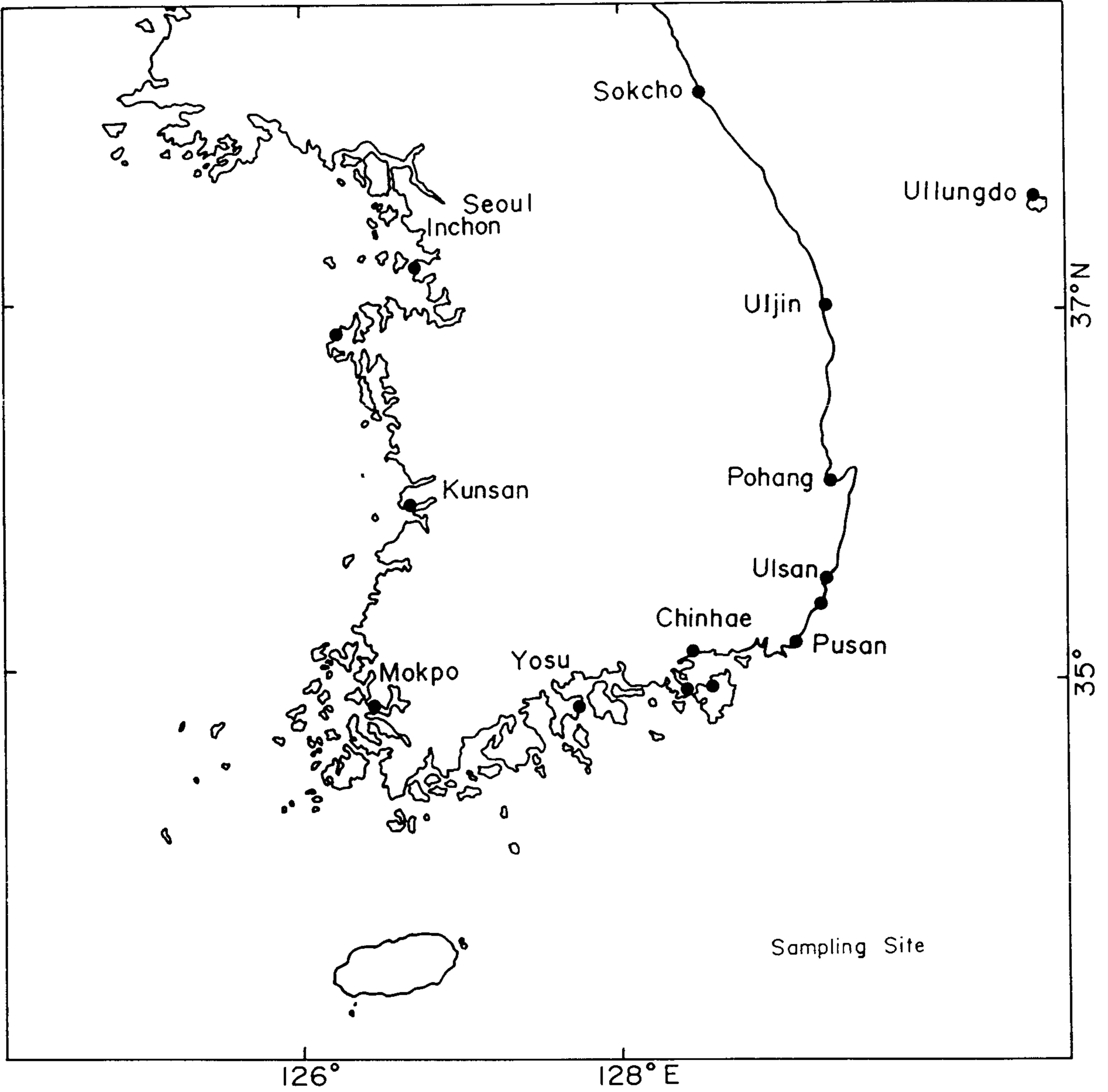


Fig.1 The location map of sampling areas in Korea.

Table 1. Biota sampling location and collected samples.

해역	정점	정점특징	채집생물
속초	SC1	속초항 밖 금영정 앞 암반	홍합, 대수리
	SC2	속초항입구 방파제	홍합, 두드럭고둥
울진	UJ1	진북리 소형 포구 밖 암반	홍합
	UJ2	진북리 소형 포구 내벽	홍합
울릉도	UL1	도동항 안쪽 암반	홍합
	UL2	저동항 안쪽 암반	홍합, 두드럭고둥
	UL3	현포 앞 암반	진주담치
독도	DD1	서도 남동쪽 암반	진주담치
포항	PH1	포항항 방파제 바깥쪽	진주담치, 대수리
	PH2	포항항 방파제 안쪽	진주담치, 대수리
온산	US1	온산항 방파제 안쪽	진주담치, 대수리
	US2	온산항 방파제 안쪽	진주담치
	US3	온산항 방파제 안쪽	진주담치, 대수리
부산	PS1	해양대 조도 북쪽 암반	진주담치, 대수리
	PS2	해양대 조도 북쪽 암반	진주담치, 대수리
마산	MS1	귀산동 입구 암반	참굴
	MS2	망원끝 앞 암반	참굴, 대수리
	MS3	흰여끝 앞 암반	참굴, 대수리
	MS4	행양만 입구 암반	참굴, 대수리
원문만	WM1	원평 앞 암반	참굴, 대수리
	WM2	승방 앞 암반	참굴, 대수리
고현성만	KH1	사등 앞 암반	참굴
	KH2	사곡 앞 암반	참굴, 대수리
	KH3	장평 앞 암반	참굴
	KH4	수월 앞 축대	참굴
	KH5	수월 동편 축대	참굴
	KH6	소오 동편 암반	참굴
	KH7	오비 앞 암반	참굴, 대수리
	KH8	간내 앞 암반	참굴
여수	YS1	남상 앞 암반	참굴, 대수리
	YS2	갈화 앞 암반	참굴, 대수리
	YS3	월곡 앞 암반	참굴, 대수리
	YS4	앵강만 앞 암반	참굴, 대수리
	YS5	무실목 해수욕장 앞 암반	참굴, 대수리
목포	MP1	고하도 동편 암반	참굴, 대수리
	MP2	고하도 동편 암반	참굴, 대수리
군산	KS1	군산 외항부근 장산도	참굴, 대수리
	KS2	장항 모래터	참굴, 대수리
태안	TA1	만리포 암반	참굴, 대수리
인천	IC1	송도 갯펄	동죽

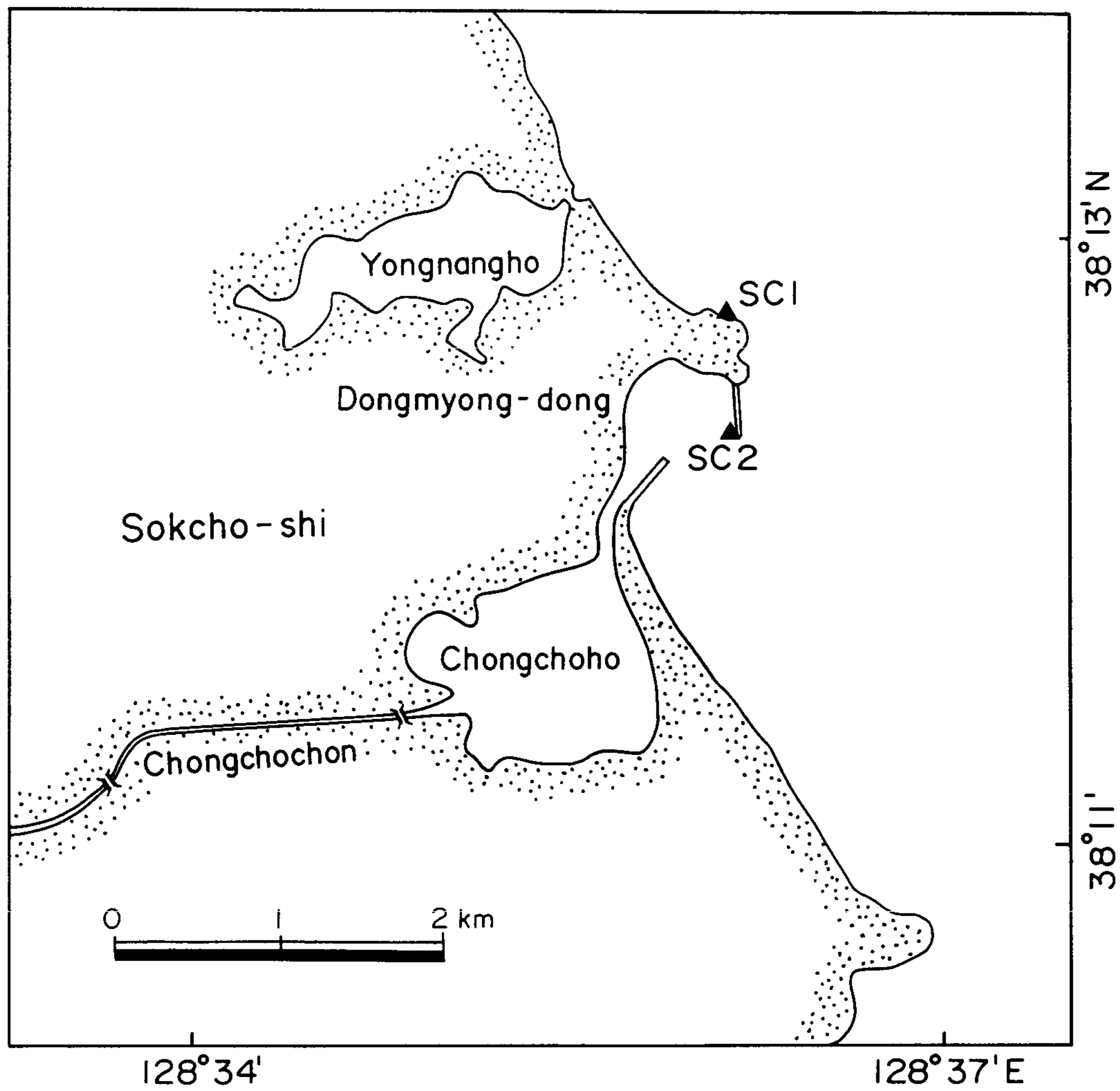


Fig. 2 The sampling stations of biota in Sokcho area.

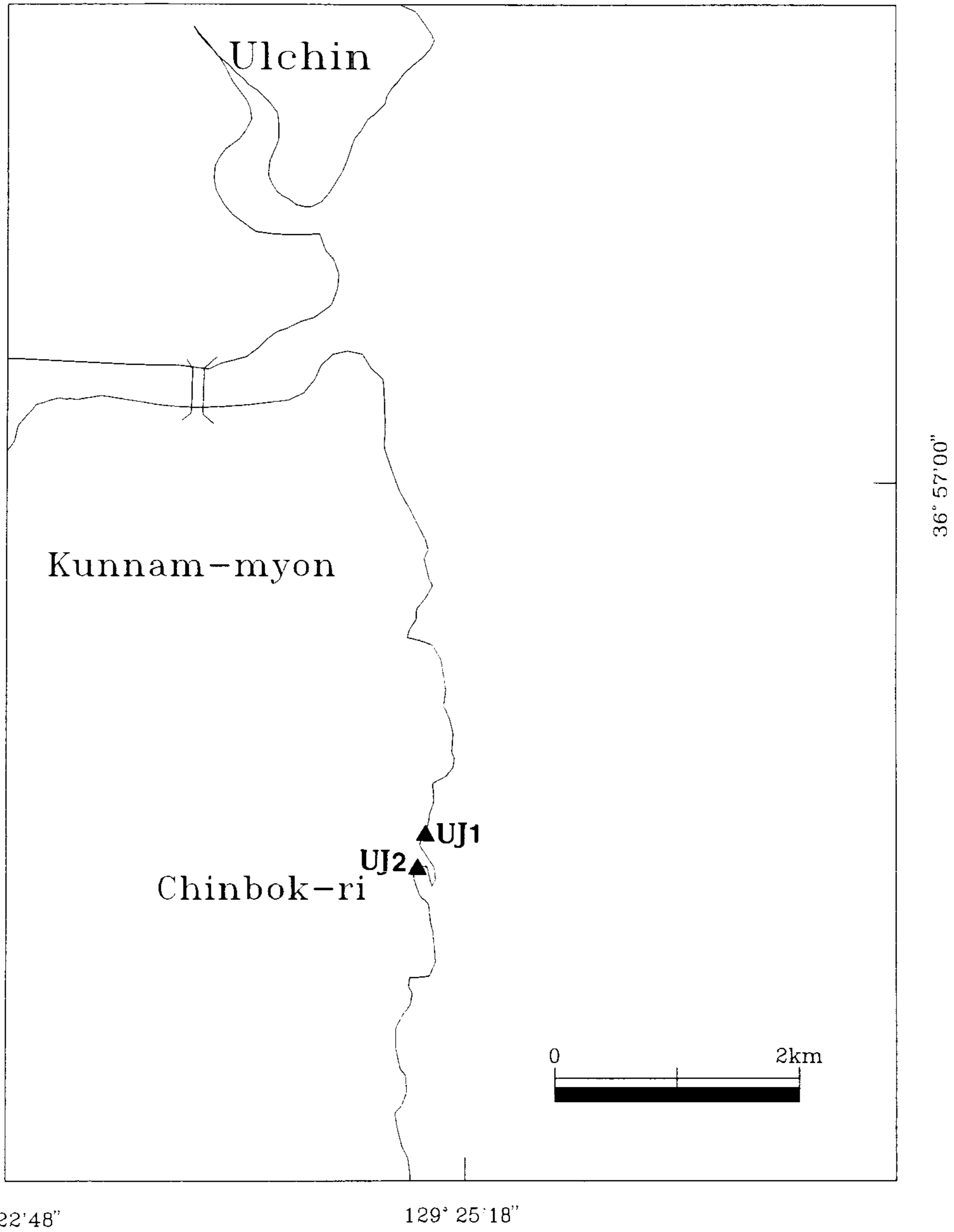


Fig. 3 The sampling stations of biota in Uljin area.

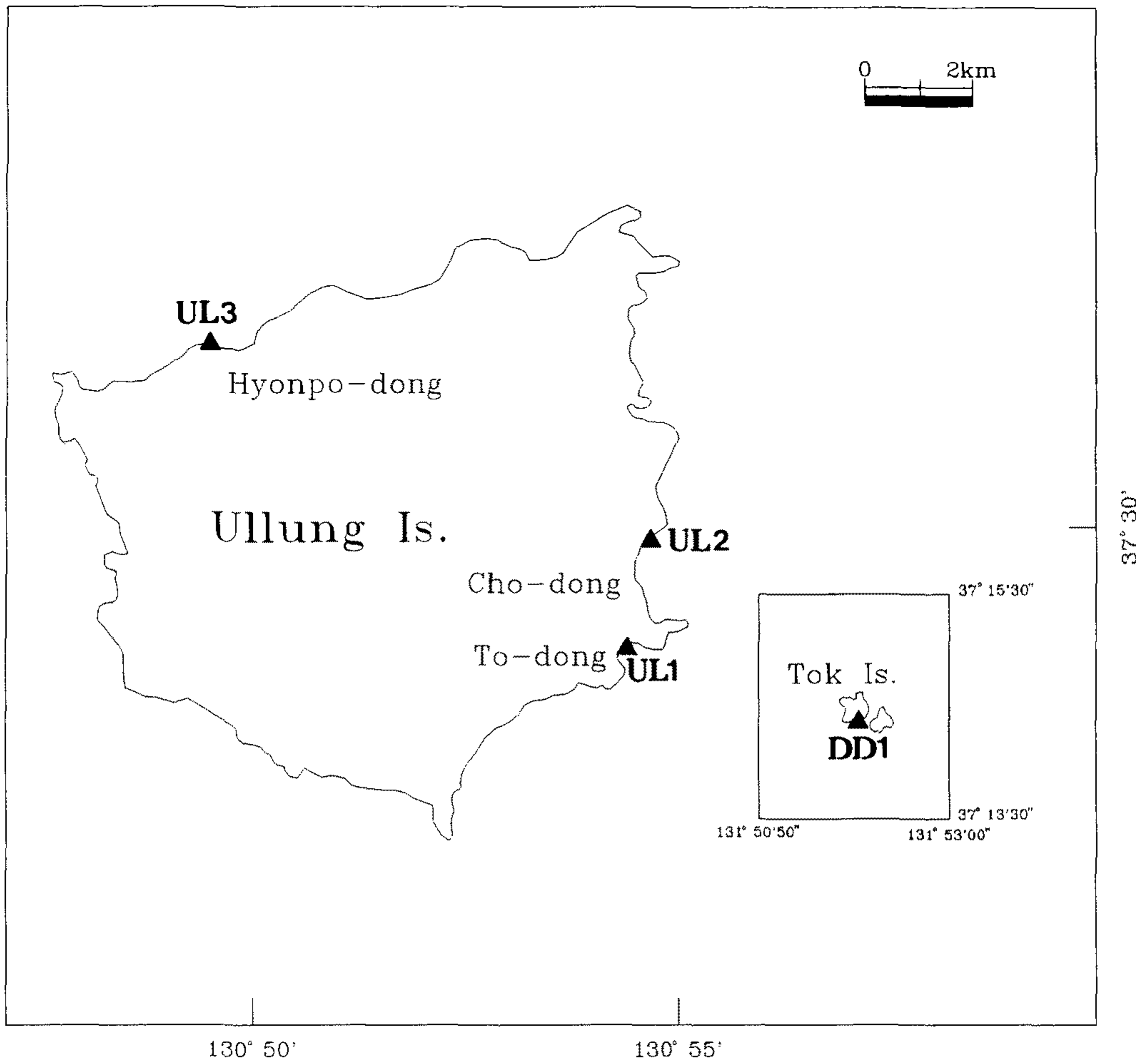


Fig. 4 The sampling stations of biota in Ullung Island and Tok Island.

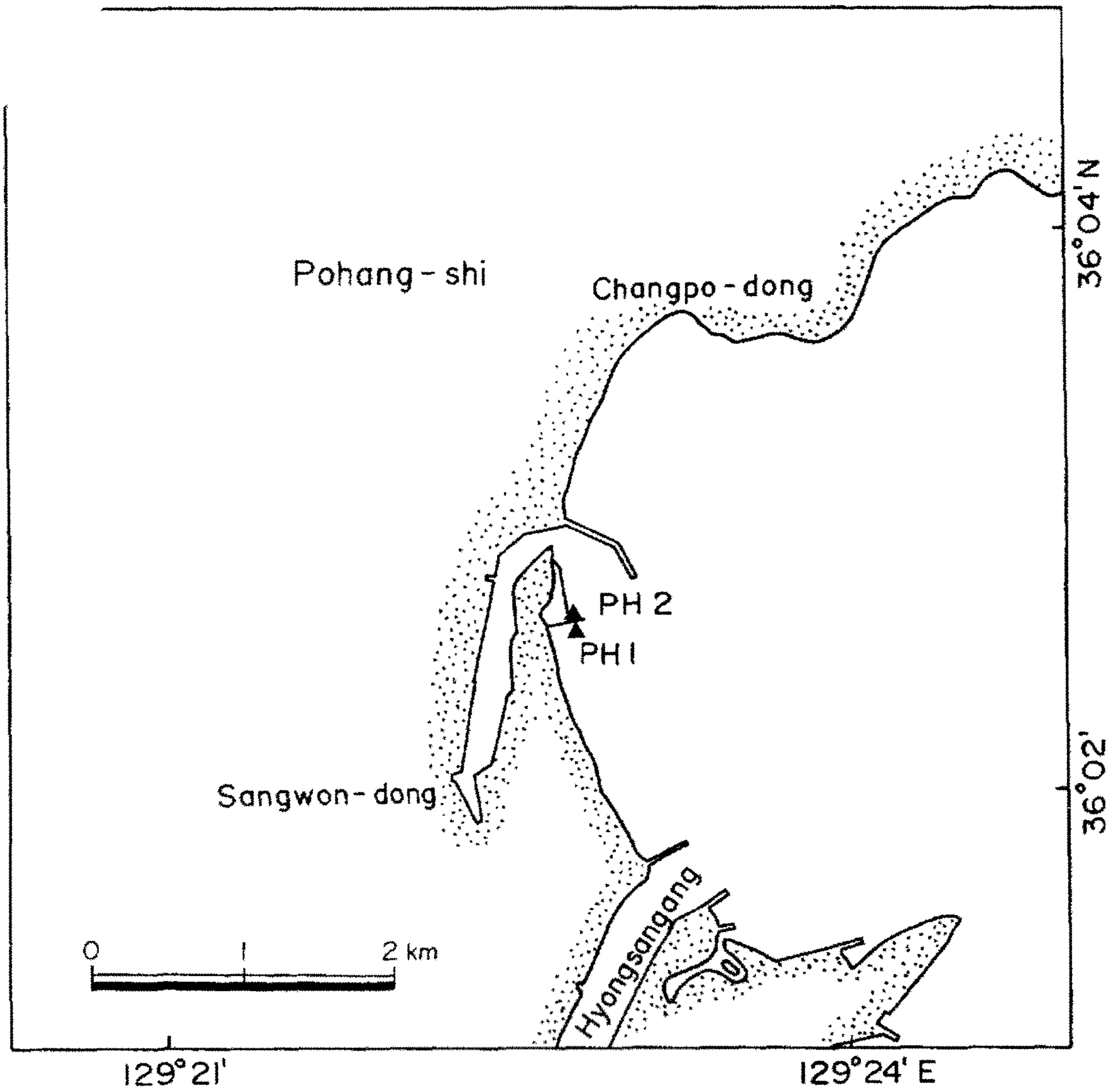


Fig. 5 The sampling stations of surface sediments and biota in Pohang area.

선소의 영향을 보고자 울산만에서 10개의 표층퇴적물 시료를 채취하였다 (Fig. 6). 온산해역은 외항강 하구쪽의 온산항 남쪽 방파제 안쪽의 3개 정점에서 생물과 퇴적물 시료를 채취하였다(Fig. 7).

남해안은 해안선의 굴곡이 심하고 수심이 비교적 얕으며 수많은 도서로 둘러싸여 있어서 해류의 영향을 적게 받는데다 담수와 해수가 완만히 교차하기 때문에 패류의 서식도 활발한 편이다. 부산해역에서는 부산항이 위치해 있는 부산만 외측의 해양대학이 있는 조도부근의 2개 정점에서 생물과 퇴적물 시료를 채취하였으며, 부산만 전체의 TBT 오염정도를 보고자 11개 정점에서 표층퇴적물을 채취하였다(Fig. 8). 남해안의 굴과 피조개의 주요 양식해역인 진해만의 경우 마산만, 행암만, 고현성만, 원문포만을 중심으로 시료를 채취하였다(Fig. 9). 마산만과 행암만의 경우 유입원으로부터의 거리에 따른 생물과 퇴적물 중의 TBT 농도분포를 알아보기 위하여 마산항이 위치한 만 안쪽에서 밖으로 나가면서 4개 정점에서 생물시료를 채취하였으며, 9개 정점에서 표층퇴적물을 채취하였다(Fig. 9). 대규모 조선소의 영향을 보고자 고현성만에 위치한 조선소를 중심으로 주변의 8개 정점에서 생물시료를 채취하였으며, 내만의 3개 정점에서 퇴적물을 채취하였다. 참굴 양식장이 밀집되어있는 원문포만은 2개 정점에서 생물시료를 채취하였으며, 내만의 4개 정점에서 퇴적물을 채취하였다. 여수해역은 여수 주변 5개 정점에서 생물시료를 채취하였다(Fig. 10). 목포해역은 13개 정점에서 표층퇴적물을 채취하였으며, 목포항 밖에 위치한 고하도의 2개 정점에서 생물과 퇴적물 시료를 채취하였다(Fig. 11). 군산은 수로를 따라 10개 정점에서 표층퇴적물을 채취하였고, 장산도와 장항의 2개 정점에서 생물과 퇴적물 시료를 채취하였다(Fig. 12). 서해안에서 상대적으로 오염이 적은 것으로 판단되는 태안의 만리포의 1개 정점을 선정하여 생물과 퇴적물 시료를 채취하였다(Fig. 13). 인천은 큰 조석간만의 차로 빨성 퇴적물의 채취

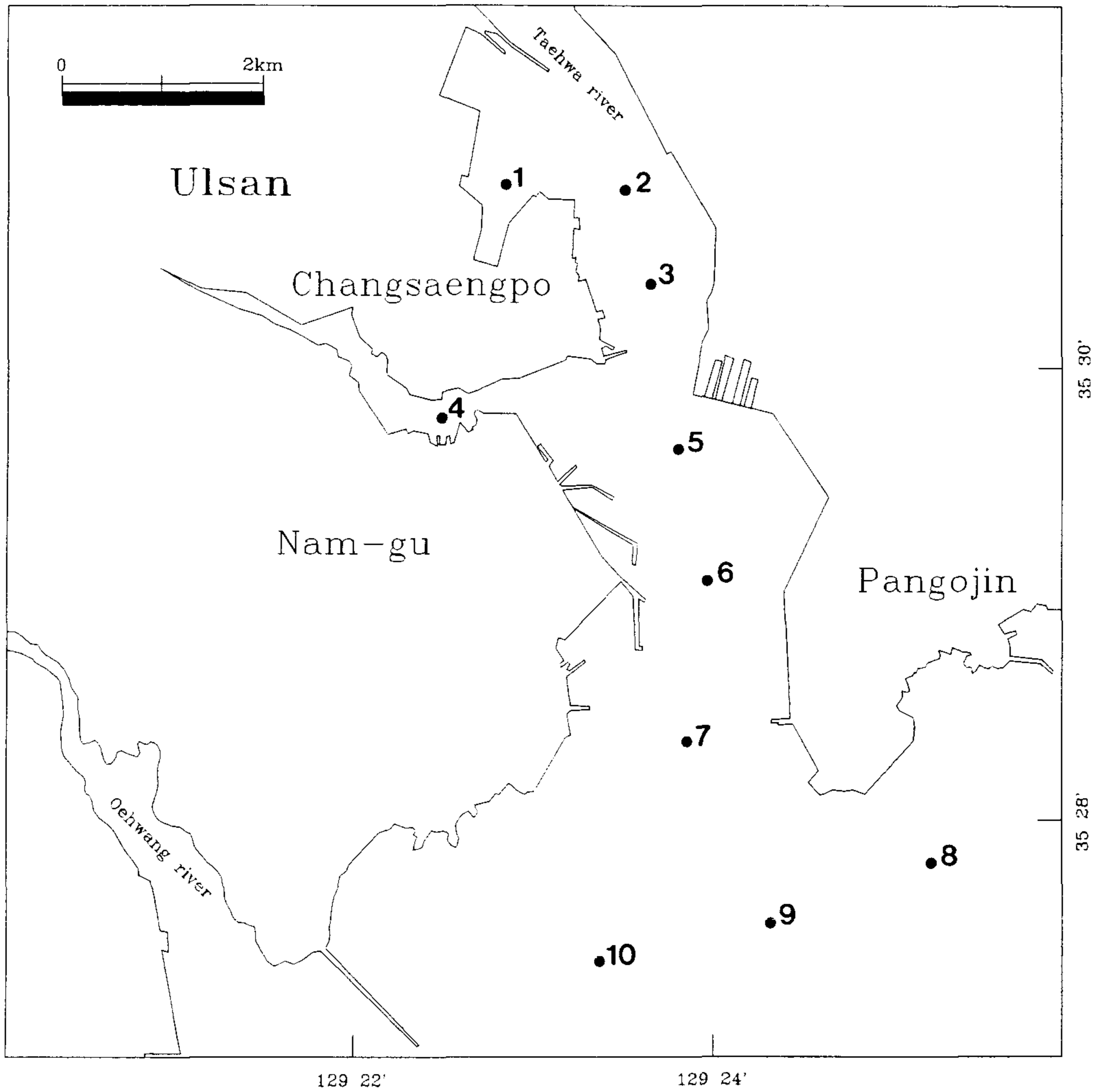


Fig. 6 The sampling stations of surface sediments in Ulsan Bay.

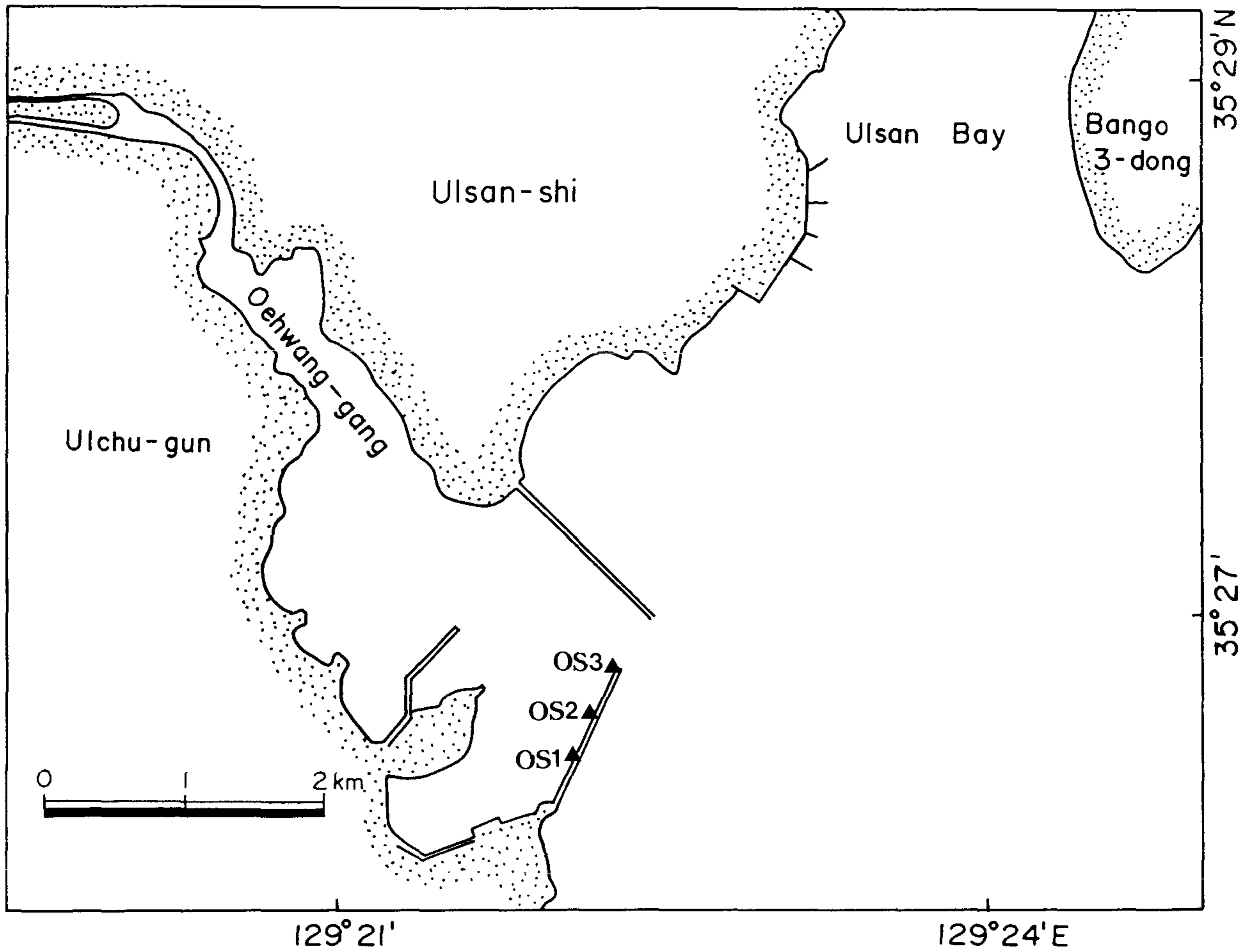


Fig. 7 The sampling stations of surface sediments and biota in Onsan area.

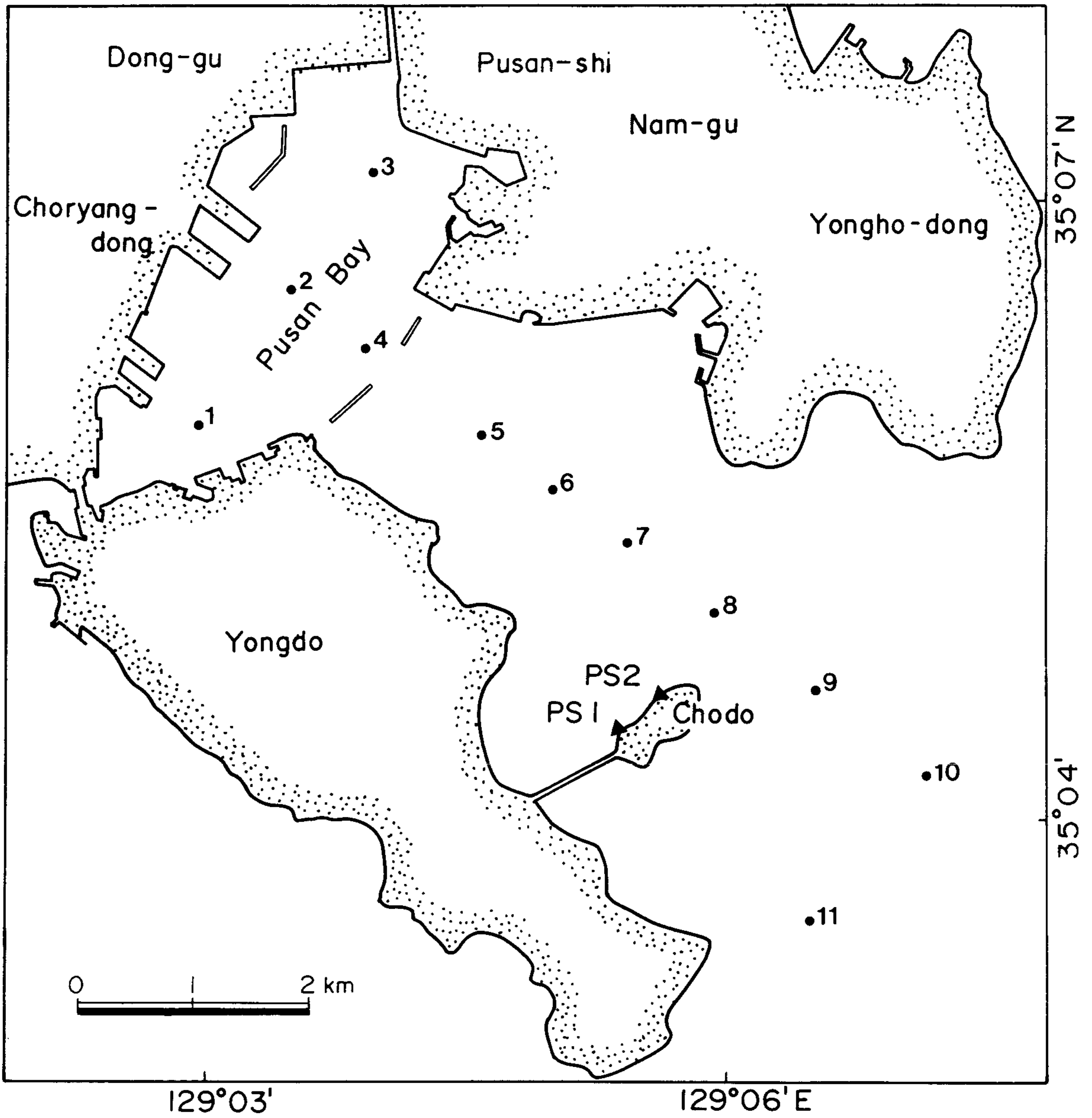


Fig. 8 The sampling stations of surface sediments and biota in Pusan Bay.

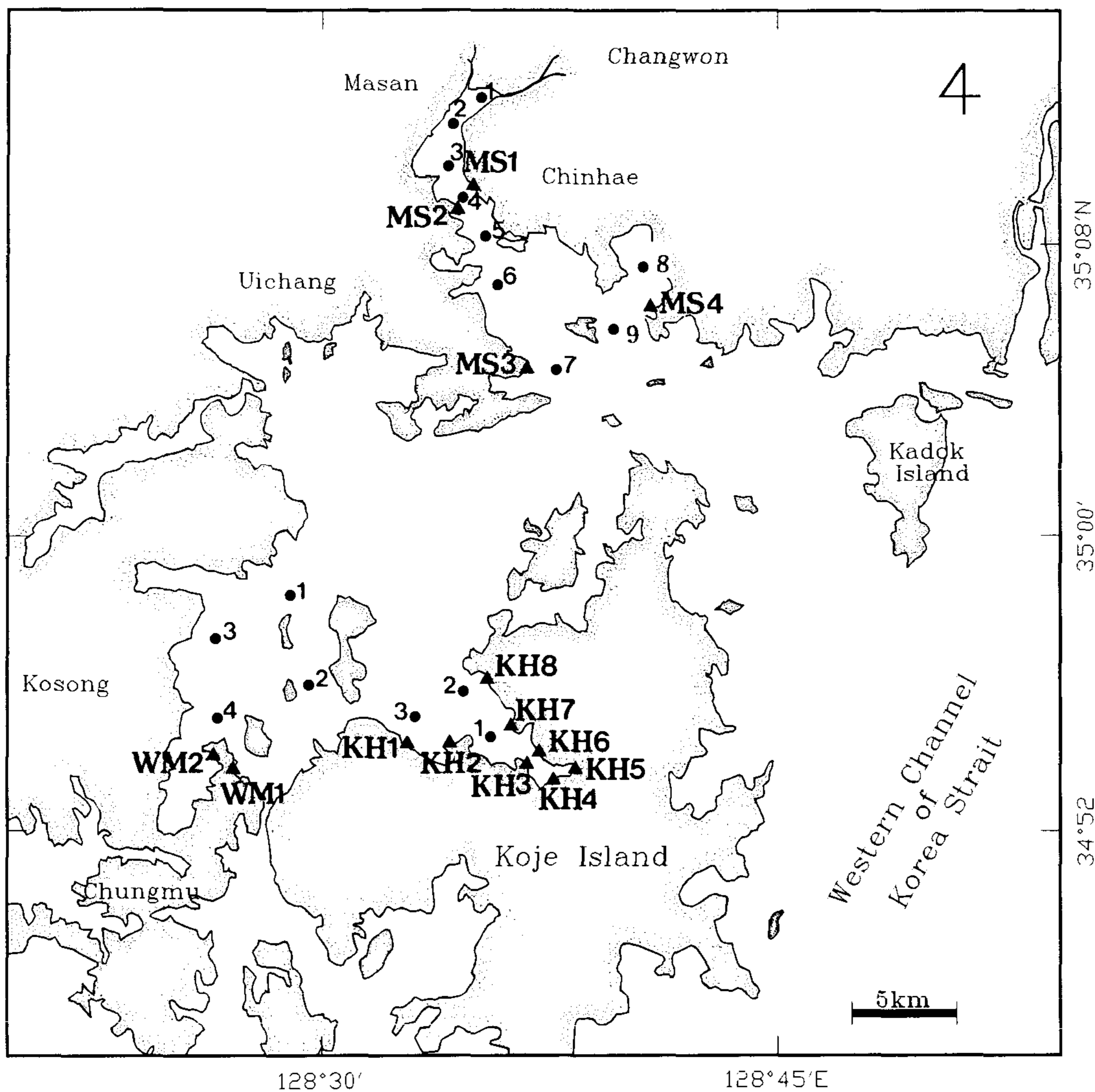


Fig. 9 The sampling stations of surface sediments and biota in Chinhae Bay including Masan, Kohyonsong, and Wonmunpo areas.

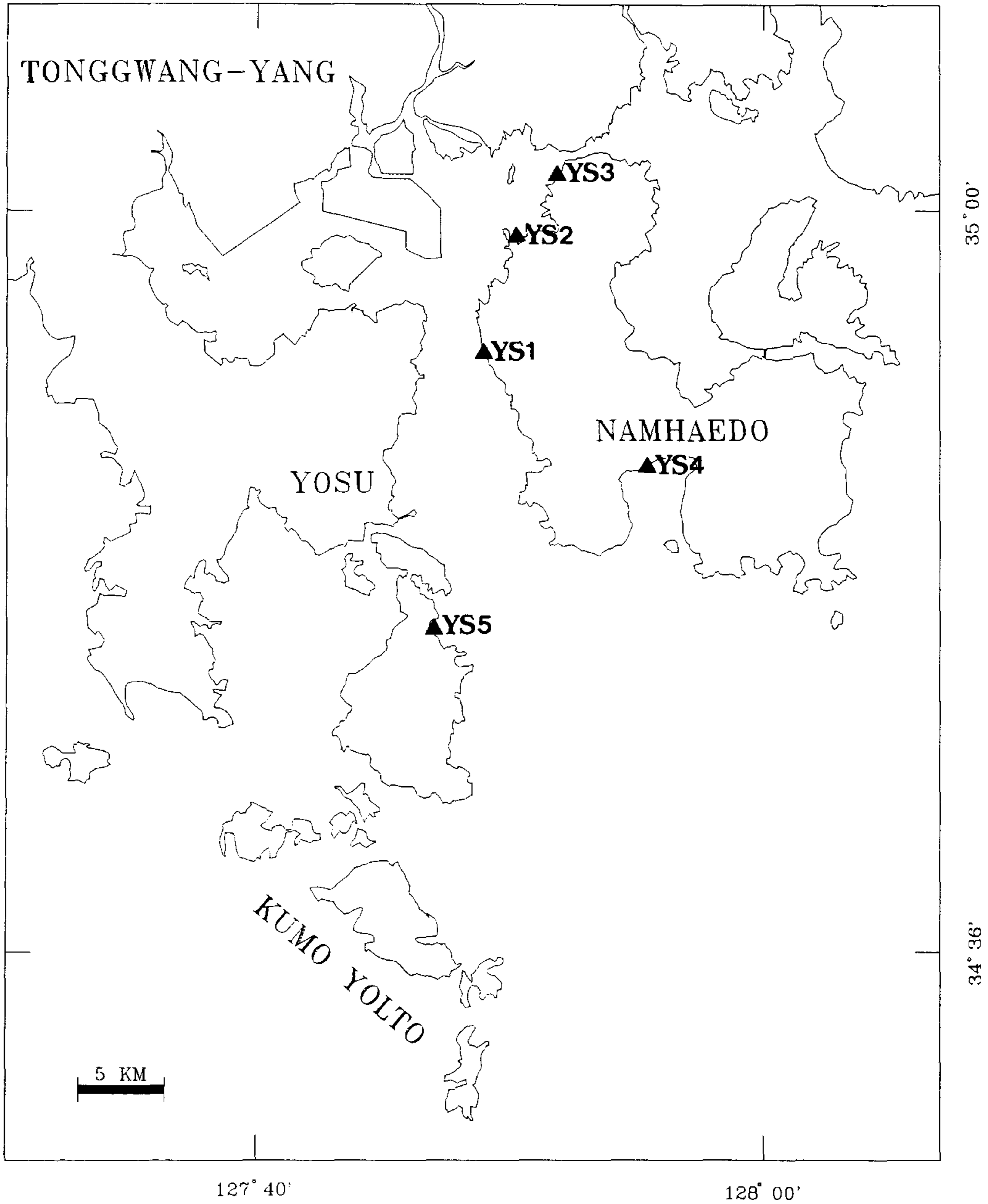


Fig.10 The sampling stations of biota in Yosu area.

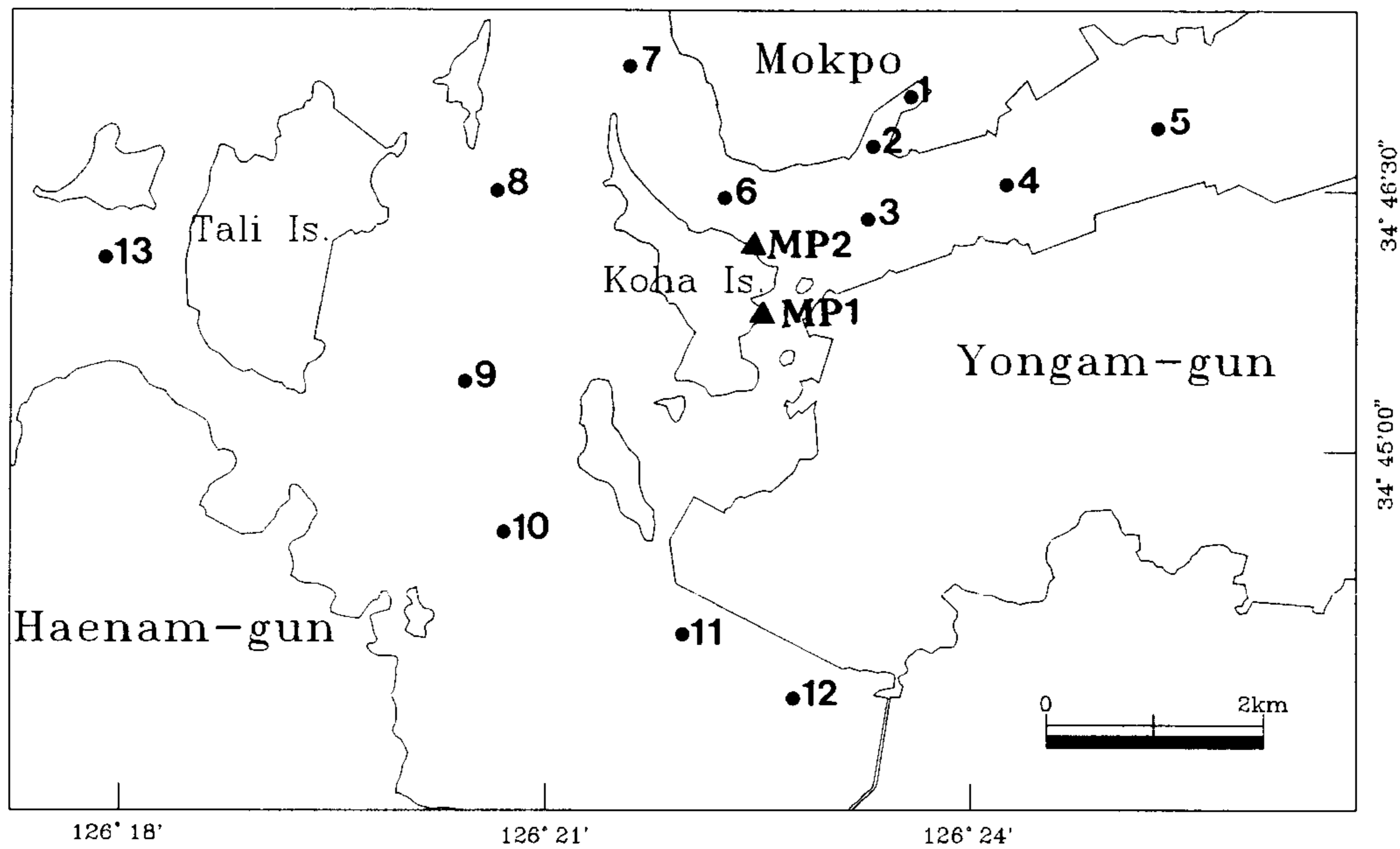


Fig. 11 The sampling stations of surface sediments and biota in Mokpo area

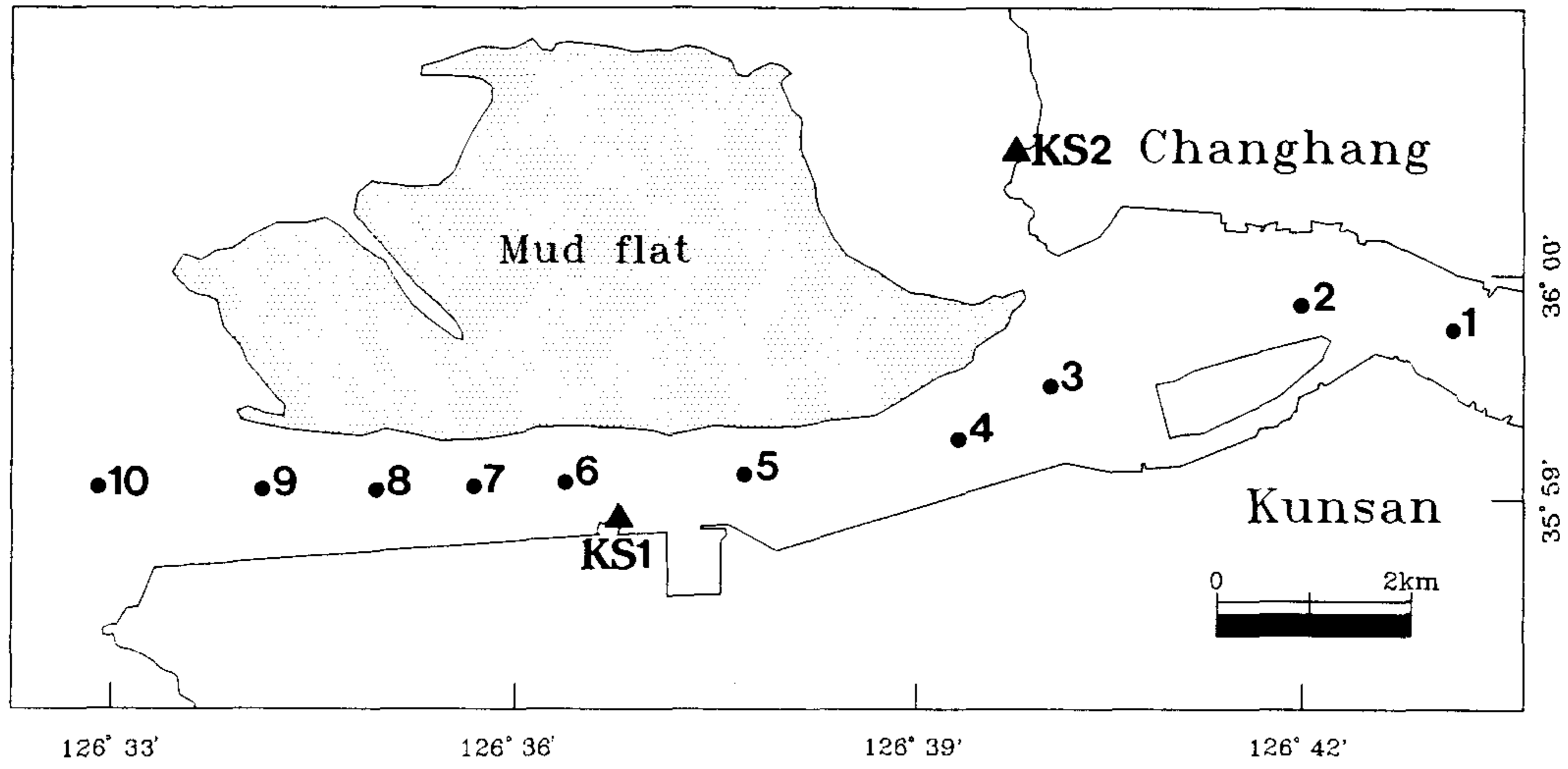


Fig. 12 The sampling stations of surface sediments and biota in Kunsan area

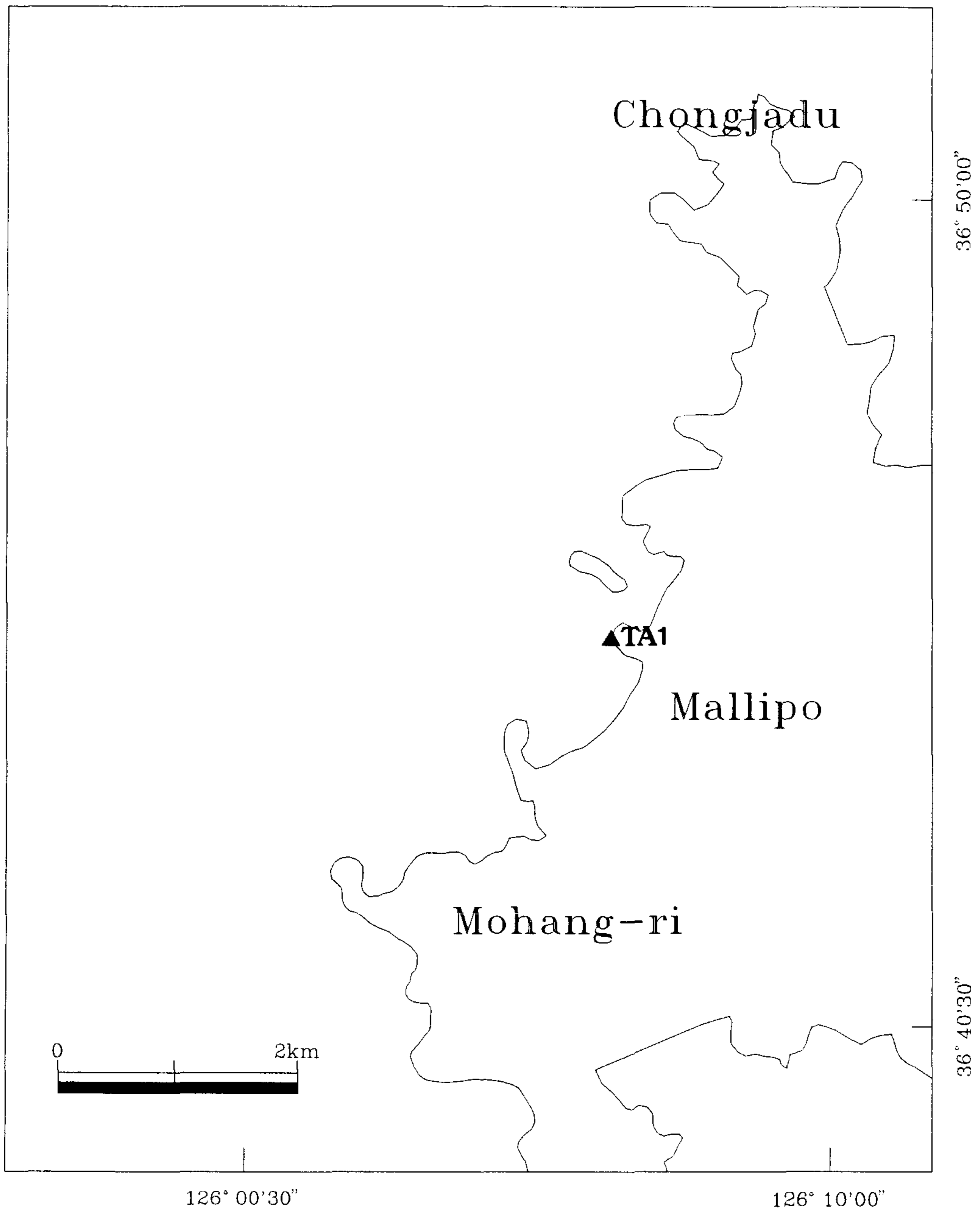


Fig.13 The sampling stations of surface sediments and biota in Tae'an (Mallipo) area.

가 어려워 인천항 방파제 안쪽과 입구의 2개 정점에서 퇴적물 시료를 채취하였고, 인천 남쪽 송도의 갯펄에서 생물시료와 퇴적물을 채취하였다(Fig. 14).

2. 시료채취 방법

표층퇴적물은 van Veen grab으로 채취하여 선상으로 올린 후, 표층의 2 cm를 유기주석화합물의 흡착율이 낮은 폴리카보네이트병에 취하였으며, 생물시료는 간조시에 직접 채취하거나, SCUBA를 이용하여 채취하였다. 해수는 수면하 30cm 지점에서 산세척된 1L 폴리카보네이트병으로 채수하였다. 채집된 모든 시료는 유기주석화합물이 분해되지 않도록 현장에서 즉시 드라이아이스로 얼려 실험실로 운반한 후, 유기주석화합물의 분석전까지 -20°C 이하에서 보관하였다.

3. 유기주석화합물의 분석

가. 생물체 및 퇴적물

생물조직과 퇴적물에서 유기주석화합물을 정성·정량분석하는 과정은 크게 다음의 5단계로 이루어졌다: 1) 시료의 산처리 (acid digestion), 2) 용매 추출 (solvent extraction), 3) 유도체화 (derivatization), 4) 정제 (clean-up), 5) 분석 (analysis).

생물체는 패각을 제거한 후 Tekmar tissuemizer로 균질화하고 50ml 폴리프로필렌 원심분리관에 $5.00 \pm 0.01\text{g}$ 씩 담아 유기주석화합물을 분석하는데 사용하고, 알루미늄 호일에 균질화된 시료 $2.00 \pm 0.01\text{g}$ 을 달아 건중량 측정에 사용한다. 생물시료가 담긴 원심분리관에 내부표준물질로서 triphenyltin ($0.8\mu\text{g}$ as chloride)을 넣은 후 50% (v/v) 염산을 10ml 넣어 30

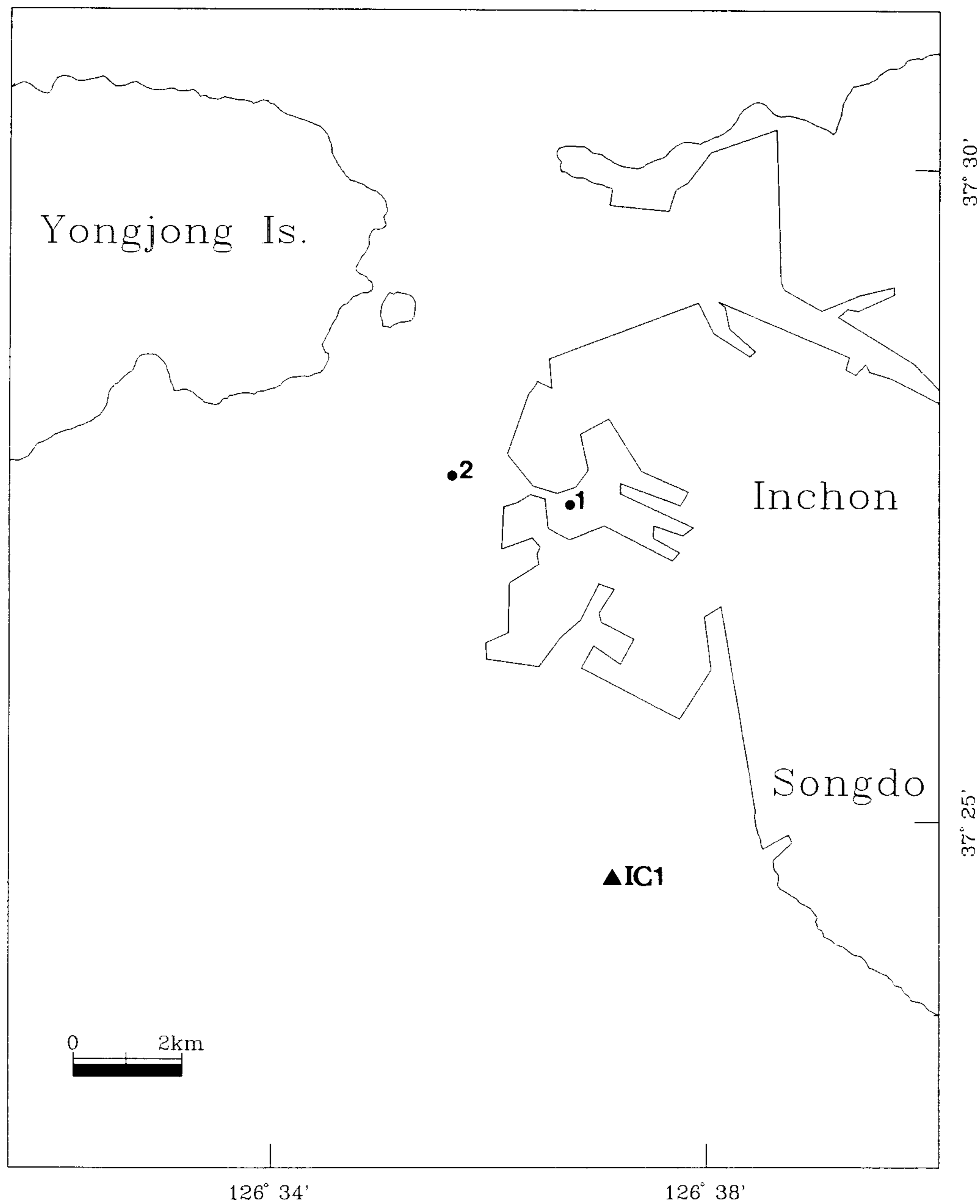


Fig. 14 The sampling stations of surface sediments and biota in Inchon area.

분간 방치한다. 방치가 끝나면 0.1% tropolone이 함유된 dichloromethane을 20ml 넣고, vortex로 섞은 후 3시간 동안 흔들어준다. 추출된 시료는 4000rpm에서 10분간 원심분리 시킨 후 2ml의 유기용매층을 15ml 유리 시험관에 옮겨 담는다. 시험관의 추출액은 질소가스 아래에서 25 μ l로 농축될 때까지 용매를 날려보낸 후 n-헥산 2ml를 넣어 용매를 치환한다. 여기에 2M propylmagnesium bromide를 250 μ l 넣고 15초간 vortex로 섞어주고 20분간 방치한다. 0.4N 황산을 4ml 첨가하여 반응하지 않은 propylmagnesium bromide를 중성화 시킨 후에 4000rpm에서 10분간 원심분리한 후 유기용매층을 4ml의 n-헥산을 사용하여 1g activated florisil column에 통과시킨다. 정제된 시료는 질소가스 아래에서 용량을 수 μ l 정도로 농축시킨 후, 내부표준물질로 tetrabutyltin (40 μ g)을 넣고 GC-FPD (gas chromatograph-flame photometric detector)로 분석한다. 유기주석화합물 분석을 위한 GC 조건은 Table 2.에 나타내었다.

퇴적물은 공기 중에서 건조시킨 후 곱게 빻아 50ml 폴리프로필렌 원심분리관에 5.00 \pm 0.01g을 취한다. Clean-up 과정에서 2g activated florisil column을 사용하여 6ml n-헥산으로 통과시키는 것 외에는 생물체의 분석과정과 동일하게 수행한다.

분석방법의 신뢰도는 일본 국립환경연구소 (NIES; National Institute for Environmental Studies)와 캐나다 국립연구소 (National Research Council)에서 공인된 물질분석 (NIES-11, 12, PACS-1)을 통해 확인하였다.

4. 임포섹스(imposex)의 측정

대수리의 각장(shell length)을 0.01mm 범위까지 잴 후, 패각을 부숴 생물조직을 꺼낸다. Sperm ingesting gland의 유무로 암·수를 구별한 후, 수컷의 생식기관인 penis와 수정관을 가진 암컷을 임포섹스가 발현된 개체로

Table 2. GC (gas chromatograph) condition for analysis with flame photometric detector (FPD).

Gas Chromatograph : Hewlett-Packard HP 5890 Series II with flame photometric detector (FPD)

INSTRUMENTAL SETTING

Injection volume :	2 μ l
Injection technique :	splitless
Splitter closing time :	0.6 min
Detector temp. :	250 °C
Injector temp. :	225 °C
Carrier gas :	He
Make-up gas :	N ₂
Detector flow rate :	100 cm ³ min ⁻¹ for air 170 cm ³ min ⁻¹ for H ₂
Column head pressure :	28 psi (193 KPa)
Column head pressure + make-up gas flow :	35 cm ³ / min ⁻¹

TEMPERATURE PROGRAM

Initial temp. :	50 °C
Initial time :	2 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 :	7 min

(continued)

COLUMN : Supelco SPB-1

Material :	fused silica capillary tubing
Length :	30m
Internal diameter :	0.25mm
Stationary phase :	SPB-1
Phase composition :	poly(dimethylsiloxane) 100%
Film thickness :	0.25 μ m

판별한다.

암컷과 수컷의 성기길이는 0.01mm 범위까지 측정하여 기록하고, 상대 성기길이 지표 (RPLI: Relative Penis Length Index)를 사용하여 임포섹스 발달 정도를 나타낸다. 각 지표는 다음의 식으로 계산된다. $RPLI (\%) = \text{female length} / \text{male length} \times 100$ (Gibbs *et al.*, 1987)

Table 3. Organotin percent recoveries from sediment and oyster samples spiked with 0.3–0.4 $\mu\text{g Sn g}^{-1}$ dry weight. NA: not analyzed.

Sample matrix	TBT	DBT	MBT
Sedement (n=7)	97 \pm 5	95 \pm 10	67 \pm 12
Oyster (n=7)	93 \pm 5	98 \pm 8	71 \pm 8

Table 4. Method detection limits of butyltin compounds with spiked sediment, and oyster samples.

Sample matrix	TBT	DBT	MBT
Sedement (ng Sn g ⁻¹)	3	2	3
Oyster (ng Sn g ⁻¹)	18	7	9

제 2 절

결과 및 고찰

여 백

제 2 절 결과 및 고찰

1. 유기주석화합물의 분석법

유기주석화합물의 분석법은 표준화된 것이 없으며, 유기용제의 종류, 추출법, 유도체화, 분석기기 등 여러면에서 분석방법에 따라 큰 차이를 보인다. 본 연구에서는 TBT 뿐만아니라 이들 화합물의 분해산물인 DBT와 MBT를 해수, 퇴적물, 생물시료에서 액체-액체 추출법을 통하여 추출하여 hexylation시킨 후 GC-FPD를 이용하여 측정하였다.

추출에 이용된 반극성의 디클로로메탄은 해수, 퇴적물, 생물시료로부터 유기주석 화합물을 추출하는데 효과적인 유기용제이다. 퇴적물과 생물시료에 1ug/g의 유기주석화합물을 첨가한 회수율실험에서 부틸주석화합물의 추출효율은 참굴시료에서 TBT, DBT, MBT가 각각 97, 95, 67% 였다 (Table 3). TBT와 DBT는 상대적으로 강한 소수성으로 인하여 유기용제로 쉽게 추출되나, MBT의 경우는 수수성의 유기사슬과 함께 주석원소가 극성을 띠고 있어 상대적으로 낮은 추출효율을 보이고 있을 뿐만아니라 편차도 상대적으로 크다는 것을 알 수 있다. 이들 회수율에 대한 농도 보정은 하지 않았다. 한편 회수율 검정 및 전체 분석과정 중의 편차를 보정하기 위한 내부표준물질인 TPenT의 평균 회수율은 생물시료에서는 96%였고 퇴적물시료에서는 78%를 보였다.

유기주석화합물의 표준물질과 굴 시료의 전형적인 크로마토그램은 Fig. 15에 나타냈다. FPD의 반응은 주석화합물에 대하여 선택적이지 않으며, 각 피크의 면적은 유기주석화합물의 총 양이 아닌 주석원소의 상대적인 양을 나타낸다. 분석방법의 검출한계(method detection limit)는 표준물질을 첨가한 시료 분석을 통해 얻었으며, 그 결과는 Table 4에 나타냈다. 해수와 퇴적물 중 유기주석화합물의 검출한계는 8 ng/l와 3 ng/g 이하였으며,

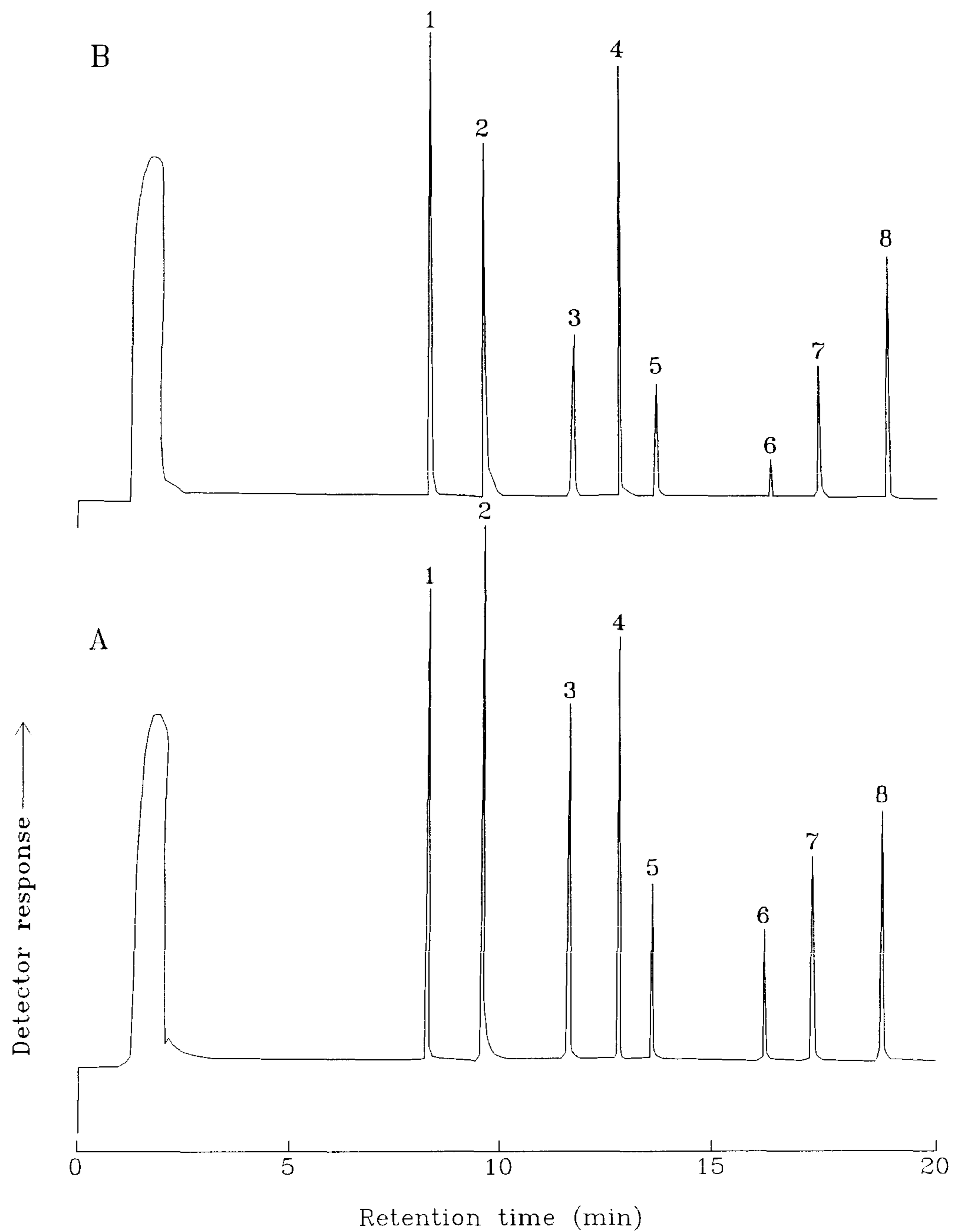


Fig.15 Chromatograms of organotin compounds in standard solution (A) and an oyster sample (B): 1, tetrabutyltin; 2, TBT; 3, DBT; 4, triphenyltin; 5, MBT; 6, monophenyltin; 7, diphenyltin; 8, triphenyltin.

굴 시료의 검출한계는 18 ng/g 이하였다.

분석방법의 재현성은 한 시료에서 5g씩 7회 이상의 반복 측정을 통해, 기기의 반복성은 한 시료에서 추출된 최종 추출액을 7회 이상 반복 측정을 통해 상대표준편차로 계산하였다 (Table 5). TBT, DBT, MBT의 분석상의 상대표준편차는 모두 8% 이하의 값을 보였다.

2. 표층퇴적물 중의 유기주석화합물 농도

유기주석화합물은 퇴적물 또는 생물입자에 쉽게 흡착되어 퇴적되므로 일반적으로 해수에 비해 퇴적물에서 높은 농도를 보인다. 해수 중의 유기주석화합물 농도는 조석 주기와 측정시기에 따라 최고 수십배까지 농도 값이 변화할 수 있다 (Clavell *et. al.*, 1993). 반면 퇴적물 중의 유기주석화합물 농도는 조석과 측정시기에 따라 변화가 적고 퇴적물에 따라 수주에서 수년간의 축적된 정보를 제공한다. 그러므로 한 해역의 오염의 정도를 파악하기 위해서는 상대적으로 보전적이면서 일시적이 아닌 종합적인 오염의 정도를 반영하는 표층퇴적물 중의 유기주석화합물 농도를 조사하는 것이 바람직하다.

표층퇴적물 중의 유기주석화합물 농도 조사는 만이 크고 선박활동이 활발한 울산, 부산, 마산, 목포, 군산의 5개 해역에서 중점적으로 시행하였으며, 기타 해역에서는 생물시료 채집시 빨성 퇴적물의 채취가 가능한 해역 (포항, 온산, 고현성만, 원문포만, 태안, 인천)에서만 시행하였다.

가. 동해안

1) 울산

울산항 및 장생포항을 포함하는 울산해역의 10개 정점에서 채집된 모든 표층 퇴적물 시료에서 부틸주석화합물이 검출되었다. 검출된 BT의 농도

Table 5. Relative standard deviation (RSD,%) of organotin analysis in oysters. RSD 1; replicate extractions of same sample and RSD 2; replicate injections of same sample.

Reproducibility	TBT	DBT	MBT
RSD 1 (N=7)	6.8	5.0	8.0
RSD 1 (N=7)	6.7	3.6	7.0

범위는 TBT, DBT, MBT가 각각 26 - 13,300 ng/g, <2-5,090 ng/g, <3-1,390 ng/g로 다른해역과 비교하여 매우 높은 농도를 보였다(Fig. 16). 울산해역의 표층퇴적물 중의 부틸주석화합물 농도 분포는 울산만 중간에 위치한 정점5에서 TBT, DBT, MBT 모두 최고 농도 값을 보였으며, 울산만 안쪽에 위치한 정점에서 500 ng/g 이상의 상대적으로 높은 값을 보였다. 울산만 밖에 위치한 정점7, 8, 9 10에서는 모두 200 ng/g 이하의 상대적으로 낮은 값을 보였다.

울산만에는 울산항과 장생포항과 같이 많은 선박의 통항이 이루어 지는 항구가 있으며, 울산만 중간지점인 정점 5의 동편과 장생포항 내에 각각 조선소가 위치하고 있어, 다른해역에 비해 상대적으로 많은 TBT 유입원을 포함하고 있다. 특히, Fig. 16에 나타난 바와 같이 정점5에서는 예외적으로 높은 농도를 보이고 있는데, 이는 정점5 인근에 위치한 수리조선소의 영향으로 사료된다. 선박에 페인트를 재도말하는 수리조선소의 경우, 페인트의 덧칠을 위해 부착생물을 제거하는데 이 과정에서 페인트 조각들이 떨어져 나와 퇴적되므로 주변에 비해 매우 높은 TBT 농도를 보이게 된다 (Tolosa *et al.*, 1992). 정점5의 TBT 농도는 울산항 (정점1)이나 장생포항 (정점3)에 비해서도 훨씬 높은 농도를 보이고 있음이 위의 설명을 뒷받침 해주고 있다. 한편 정점5 인근에 위치한 정점2, 4, 6은 모두 정점5에 위치한 수리조선소의 영향을 받아 상대적으로 높은 농도를 보이고 있는 것으로 판단되며, 부가적으로 울산항과 장생포항에 정박한 선박과 수로를 통항하는 선박의 영향을 받은 것으로 사료된다. 울산만의 경우 울산만 입구에 위치한 정점6까지는 상대적으로 높은 농도를 보이고 있으나 정점7을 기점으로 급격한 농도감소를 보이고 있어 다른 해역과 마찬가지로 TBT의 퇴적물내 농축은 유입원에 인접한 지역에 국지적으로 나타나는 현상임을 말 해주고 있다.

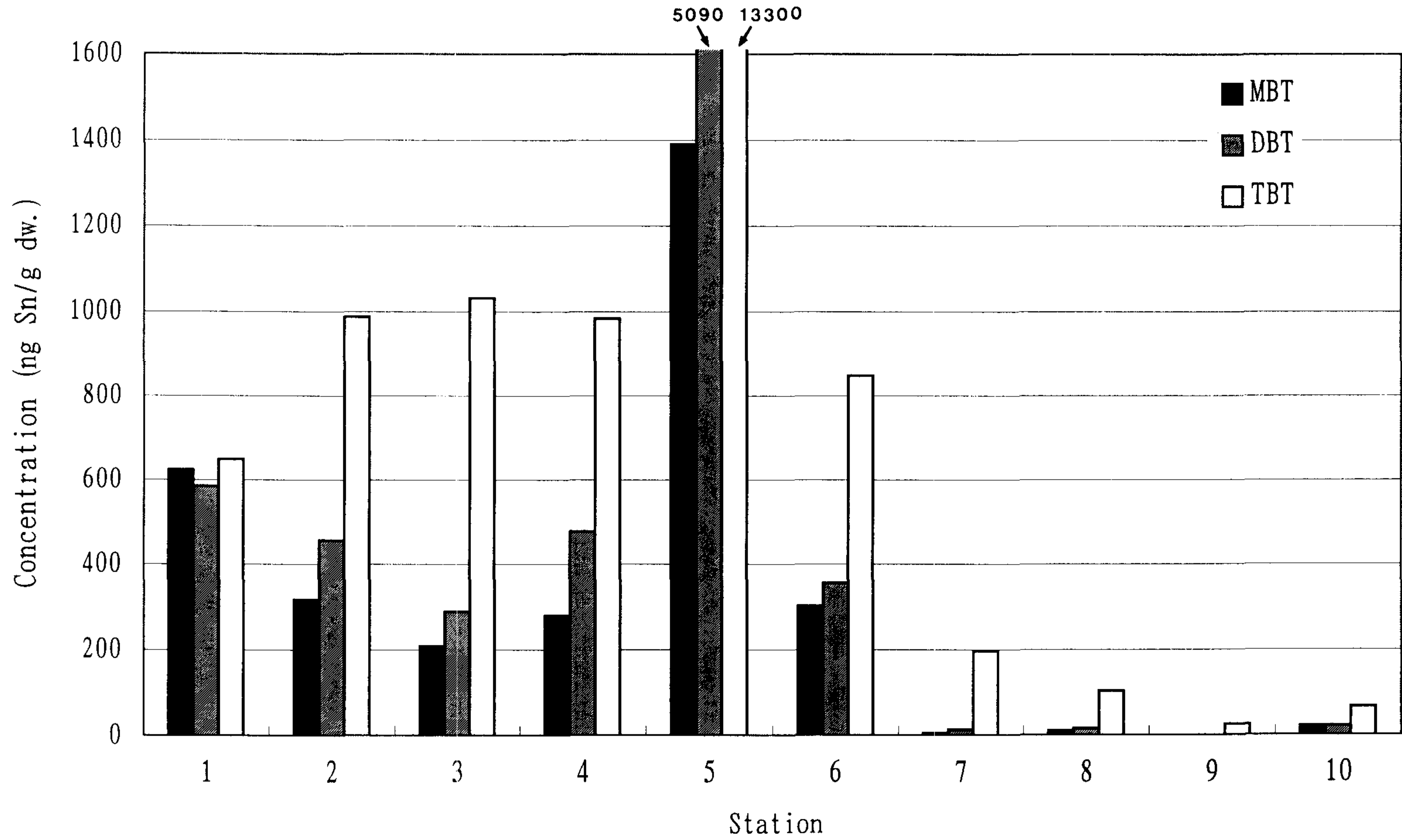


Fig.16 Butyltin concentrations in surface sediments from Ulsan Bay.

울산 표층퇴적물의 총 부틸주석 화합물의 농도 중에서 TBT 농도의 비율은 35-100%를 보였으며, 평균 67%를 차지했다. 반면 DBT와 MBT는 각각 평균 19%와 14%를 차지하고 있다. TBT는 해수중에서 입자에 쉽게 흡착되어 퇴적된 후, 점차적으로 DBT와 MBT로 순차적으로 분해되므로 (Seligman *et. al.*, 1986), 총 부틸주석화합물의 농도에 대한 TBT, DBT, MBT의 농도비로부터 새롭게 유입되는 TBT의 정도를 가늠할 수 있다. 부산해역의 경우 TBT가 평균 67%를 차지하고 있어 지속적으로 TBT가 유입되고 있음을 시사하고 있다.

2) 기타해역 (포항, 온산)

포항과 온산해역에서는 생물시료 채집 정점 중 각각 2곳에서 표층퇴적물을 채취하여 분석하였다. 온산의 경우 두 정점의 평균 TBT 농도는 82 ng/g 이었으며, 포항은 평균 116 ng/g의 농도를 보였다(Fig. 17). 위 두해역의 TBT 농도는 울산에 비해 훨씬 낮은 값이다. 두 해역의 평균 농도는 울산의 퇴적물 채취 정점중 정점7과 유사한 값을 보이고 있으며, 울산의 최외곽 정점인 정점8과 정점9 보다는 다소 높은 값을 보이고 있다.

나. 남해안

1) 부산

부산은 내항에서 외항까지 총 11개 정점의 표층퇴적물에서 유기주석화합물을 분석하였으며, 조도의 2개 정점에서는 생물시료 채집시 채취된 표층퇴적물에서 유기주석화합물을 분석하였다. 부산의 총 13개 표층퇴적물 시료에서는 모두 부틸주석화합물이 검출되었으며 농도 범위는 TBT, DBT, MBT가 각각 16-2,360 ng/g, <2-911 ng/g, 7-232 ng/g를 보였다 (Fig.

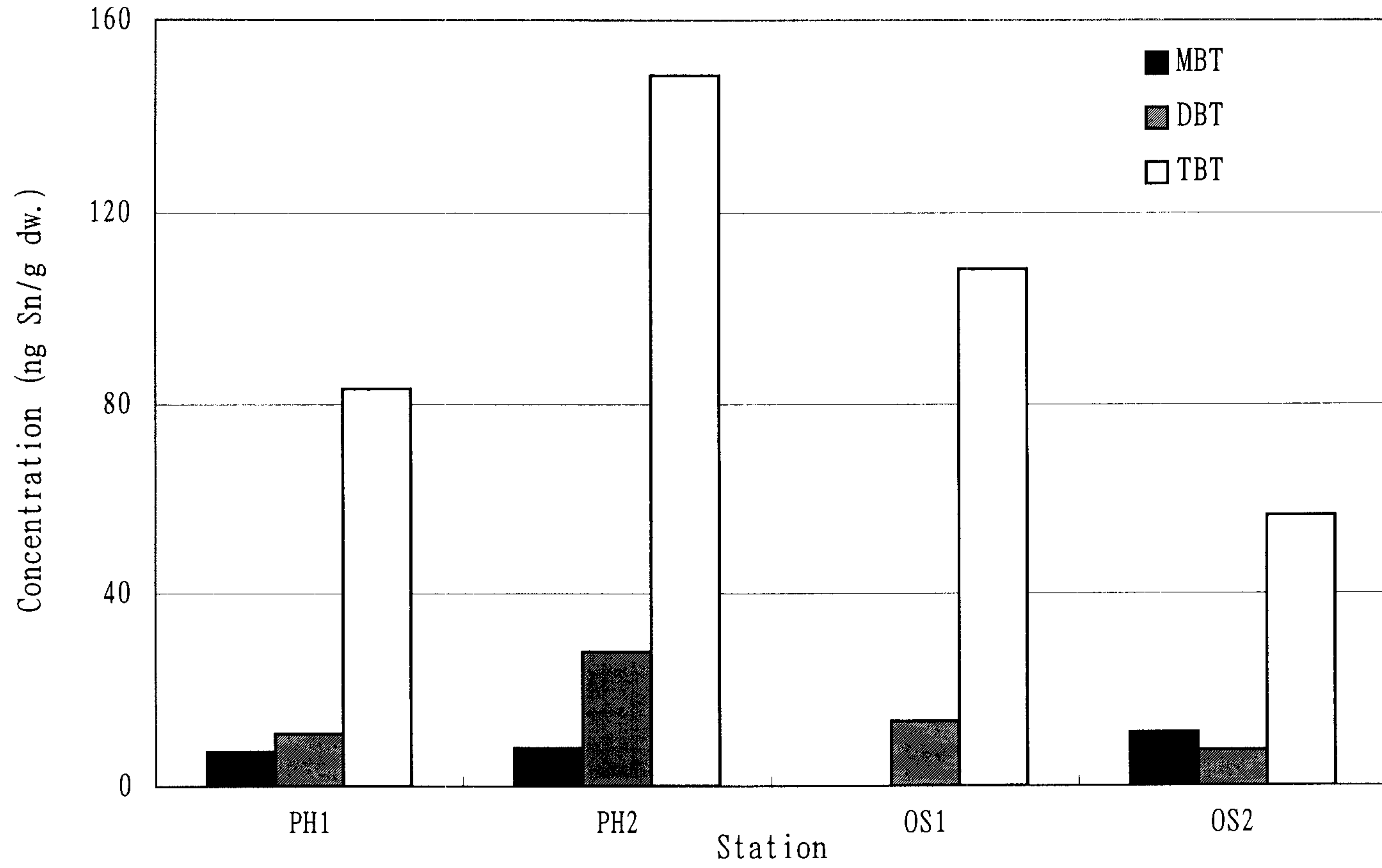


Fig.17 Butyltin concentrations in surface sediments from Pohang (PH) and Onsan (OS) areas.

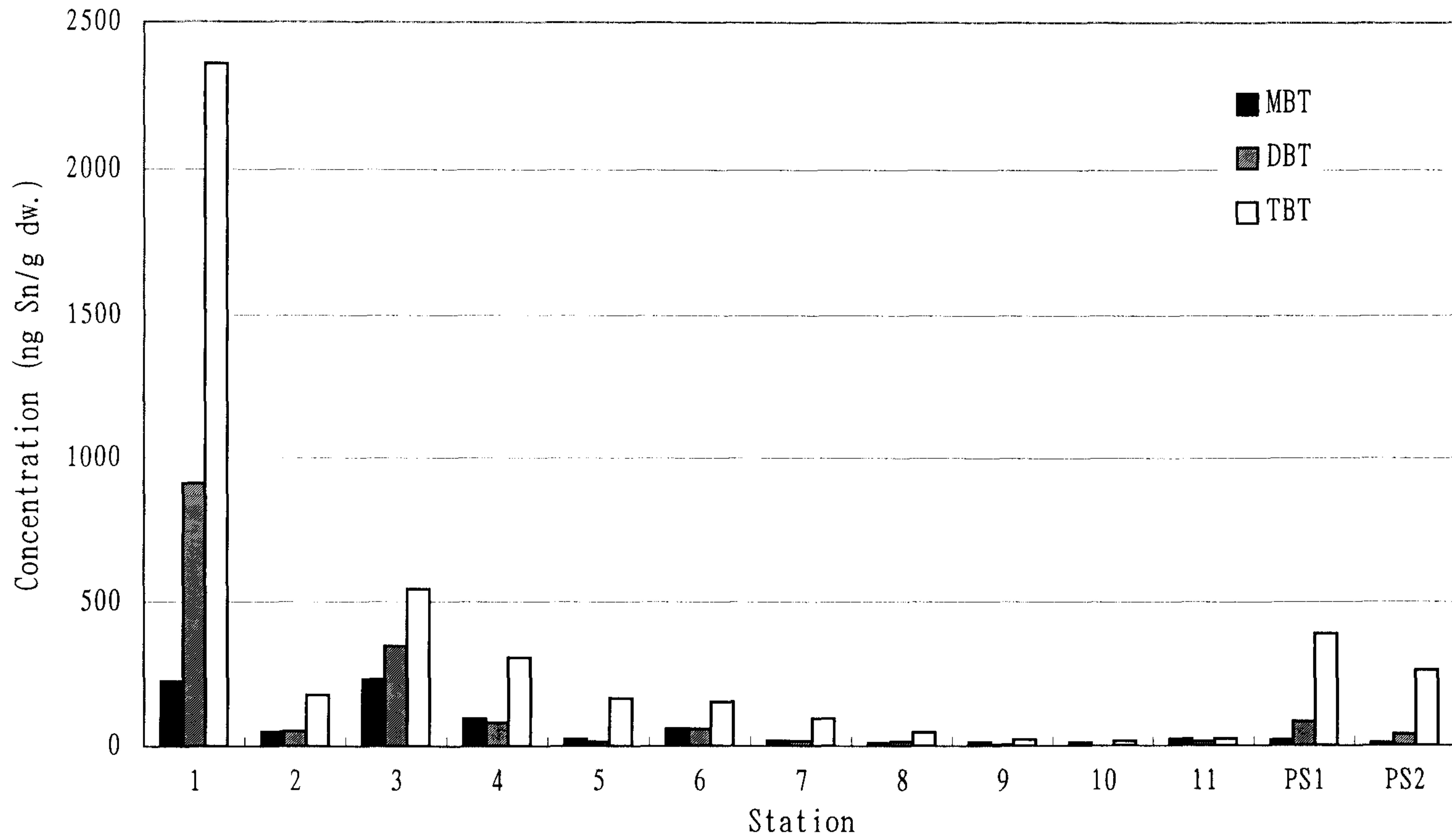


Fig. 18 Butyltin concentrations in surface sediments from Pusan Bay.

18). TBT 농도는 대부분의 소형선박들이 정박해있고 중규모의 조선소가 위치한 정점1에서 최고치를 보이고 있으며, 주로 컨테이너선과 대형선박들이 위치한 정점2와 정점3에서는 정점1에 비하여 훨씬 낮은 값을 보였다. 부산 표층퇴적물 중의 TBT 농도는 내항의 방파제 북서쪽에 위치한 정점4를 기점으로 점점 감소하여 정점8, 9, 10, 11은 50 ng/g이하의 상대적으로 낮은 값을 보였다. 부산 표층퇴적물 중의 TBT는 항 밖으로 나가면서 뚜렷하게 감소하는 경향을 보이고 있는데, 이는 울산과 달리 조선소와 같은 TBT의 점오염원이 중간에 존재하지 않기 때문인 것으로 사료된다.

부산 표층퇴적물의 총 부틸주석 화합물의 농도 중에서 TBT 농도의 비율은 38-82%를 보였으며, 평균 64%를 차지했다. 반면 DBT와 MBT는 각각 평균 17%와 19%를 차지하였다. 상대적으로 높은 TBT 비율은 부산역시 울산해역과 같이 선박의 방오도료를 통한 지속적인 TBT의 유입이 있음을 시사하고 있다.

2) 마산

마산해역의 모든 표층 퇴적물 시료에서 역시 부틸주석화합물이 검출되었다. 검출된 부틸주석화합물의 농도 범위는 TBT, DBT, MBT가 각각 4-268 ng/g, 12-144 ng/g, 37-205 ng/g 보였다 (Fig. 19). 마산해역에서 검출된 TBT와 DBT농도는 황 (1995)에 의하여 보고된 수치와 유사한 값을 보였다. 그러나 울산과 부산 보다는 낮은 TBT 농도를 보이고 있다. 표층퇴적물의 TBT, DBT, MBT 농도 분포는 마산항이 위치한 마산만 안쪽에서 최고치를 보이고 있으며, 마산만 외곽으로 나가면서 뚜렷하게 감소하였다. 마산해역 역시 마산항에 정박 또는 입출항하는 선박의 영향을 받은 것으로 사료된다. 한편 행암만에 위치한 정점8에서는 TBT 농도가 125 ng/g으로 마산만 안쪽에서 나타나는 200 ng/g 이상의 농도 보다는 다소

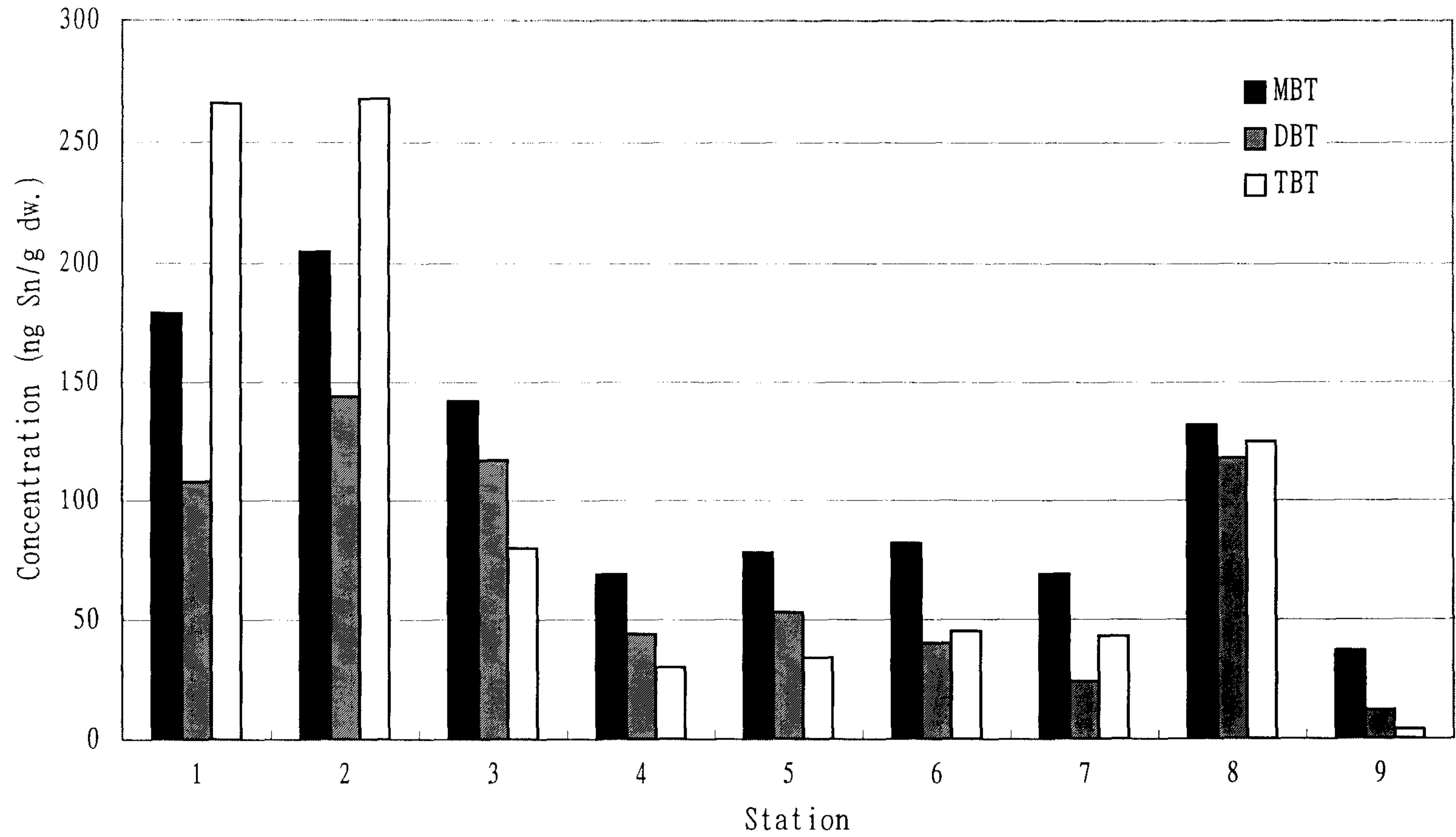


Fig. 19 Butyltin concentrations in surface sediments from Masan Bay.

낮은 값을 보였으나, 마산만 외곽의 값보다는 높은 값을 보였다. 이는 행암만 안쪽에 위치한 속천항과 장천 부두의 선박에 의한 영향으로 사료된다. 그러나 진해에 위치한 군항의 영향은 크게 나타나지 않았는데, 이는 항해 금지 구역에 따라 퇴적물 시료채취가 진해 군항으로 부터 수 km 떨어진 곳에서 이루어진 이유로 설명될 수 있다. 마산만 안쪽으로부터 수 km이내에서 TBT농도가 급격히 감소하는 사실이 이를 뒷받침하고 있다.

마산만 표층퇴적물의 총 부틸주석화합물 농도중 TBT가 차지하는 비율은 29%로써 울산과 부산에 비하여 반 이하의 값을 보인 반면, DBT와 MBT는 각각 26%와 45%를 차지하였다. 그러므로 총 부틸주석 농도로 보면 부산과 비교할 경우 부산의 정점1을 제외하고는 유사한 농도 범위를 보이고 있으며, 내항으로부터의 거리를 고려한다면 마산만의 외곽 정점의 총 부틸주석 농도가 100 ng/g이상인 반면 부산은 그 이하 값을 보이고 있다. 이는 퇴적물중의 TBT의 분포가 단지 TBT 부하량 뿐만아니라 해수의 순환과 퇴적을 등의 다른 물리적 요인에 의하여 영향을 받고 있음을 나타내고 있다.

3) 기타 해역(고현성만, 원문포만)

고현성만과 원문포만의 총 7개 정점에서 분석된 표층 퇴적물 시료에서 역시 부틸주석화합물이 모두 검출되었다. 검출된 부틸주석화합물의 농도 범위는 고현성만에서 TBT, DBT, MBT가 각각 64-273 ng/g, 34-164 ng/g, 44-195 ng/g보였으며, 원문포만에서 각각 21-46 ng/g, 13-52 ng/g, 41-92 ng/g의 농도 범위를 보였다(Fig. 20). 고현성만의 경우 만 안쪽에 위치한 정점 1에서 상대적으로 높은 TBT 농도를 보였으나, 원문포만의 경우 4개 정점 모두에서 50 ng/g이하의 비교적 낮은 TBT 농도를 보였다. 고현성만의 표층퇴적물에서 검출된 TBT의 농도범위는 마산만과 유사하였

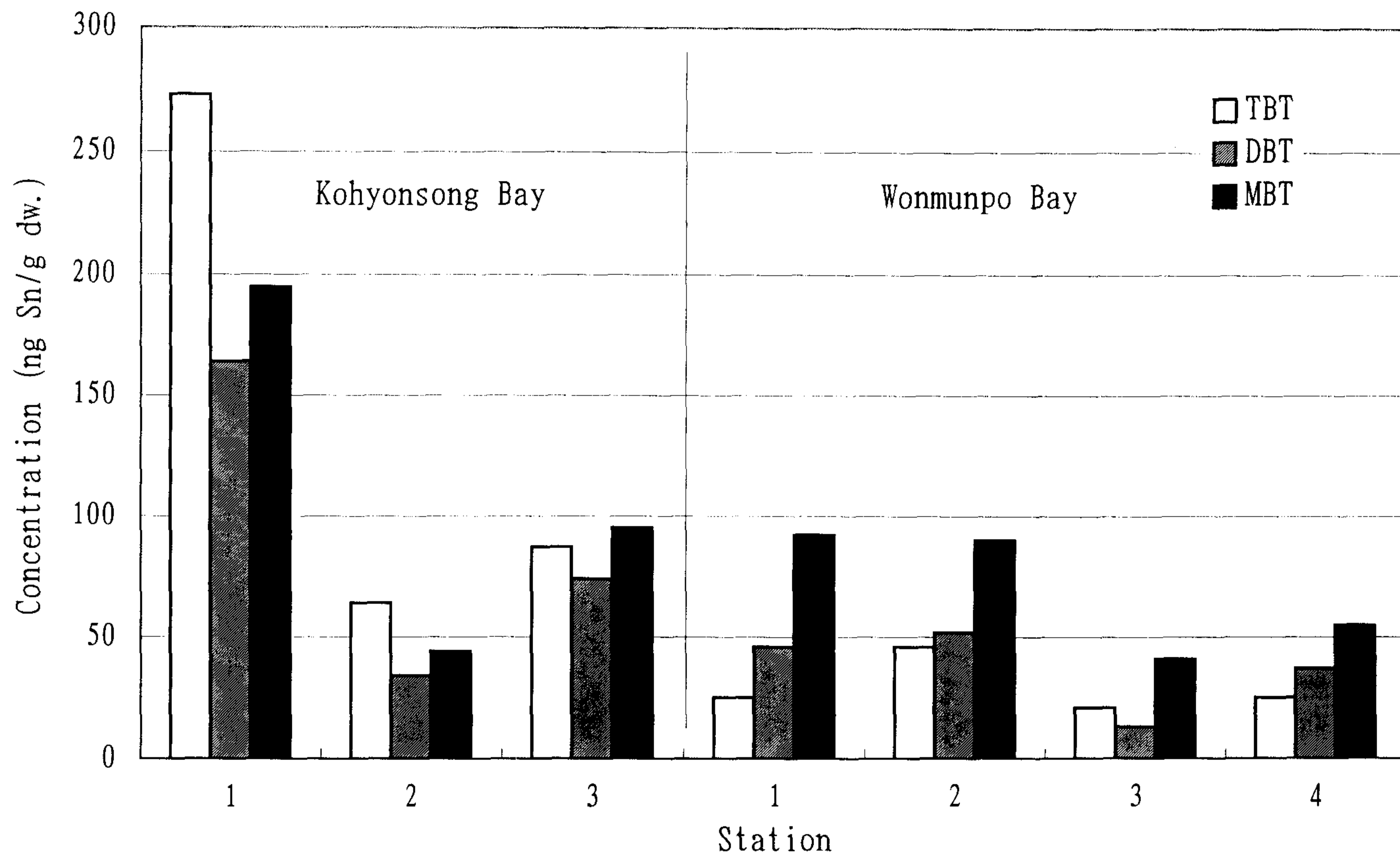


Fig. 20 Butyltin concentrations in surface sediments from Kohyonsong Bay and Wonmunpo Bay.

다. 고현성만의 경우 주변에 대규모 항구가 없는 점을 감안할 때, 상대적으로 높은 TBT 농도를 보인 것은 주변에 위치한 조선소의 영향을 받은 것으로 사료된다. 원문포만의 경우 주변에 소형 어항만이 존재하며, 원문포만의 퇴적물 채취 정점은 이들 어항으로부터 수 km 이상씩 떨어진 곳으로, 분석된 원문포만의 퇴적물 중의 TBT 농도는 이를 반영한 것으로 사료된다.

다. 서해안

1) 목포

목포는 영산강 하구언과 영암 방조제에서 목포 외곽 외달도 남단에 이르는 총 13개 정점의 표층퇴적물에서 유기주석화합물을 분석하였으며, 생물시료 채집이 이루어진 영산강 수로에 위치한 고하도 동편의 1개 정점에서 퇴적물을 채취 분석하였다. 목포의 총 14개 표층퇴적물 시료에서는 모두 부틸주석화합물이 검출되었으며 농도 범위는 TBT, DBT, MBT가 각각 3-342 ng/g, <2-113 ng/g, <3-53 ng/g를 보였다(Fig. 21). 목포항 역시 소형선박이 대부분 위치한 정점1에서 최고값을 보였으며, 항 입구에 위치한 정점2에서 132 ng/g으로 두번째로 높은 값을 보였다. 한편 항구는 없으나 대기업의 조선소의 앞에 위치한 정점11에서 110 ng/g으로 정점1과 정점2를 제외한 목포의 다른 정점에 비해서 상대적으로 높은 값을 보였다. 정점6의 TBT 농도가 37 ng/g으로 목포항에 더 인접한 정점3의 7 ng/g보다 다소 높은 값을 보인 것은 정점6의 북단에 밀집해 있는 소규모 조선소의 영향으로 판단된다. 나머지 정점의 TBT 농도는 정점11 인근에 위치한 정점12의 27 ng/g을 제외하고는 모두 20 ng/g이하의 상대적으로 낮은 값을 보이고 있다.

목포의 표층퇴적물의 총 부틸주석화합물 농도중 TBT가 차지하는 비율

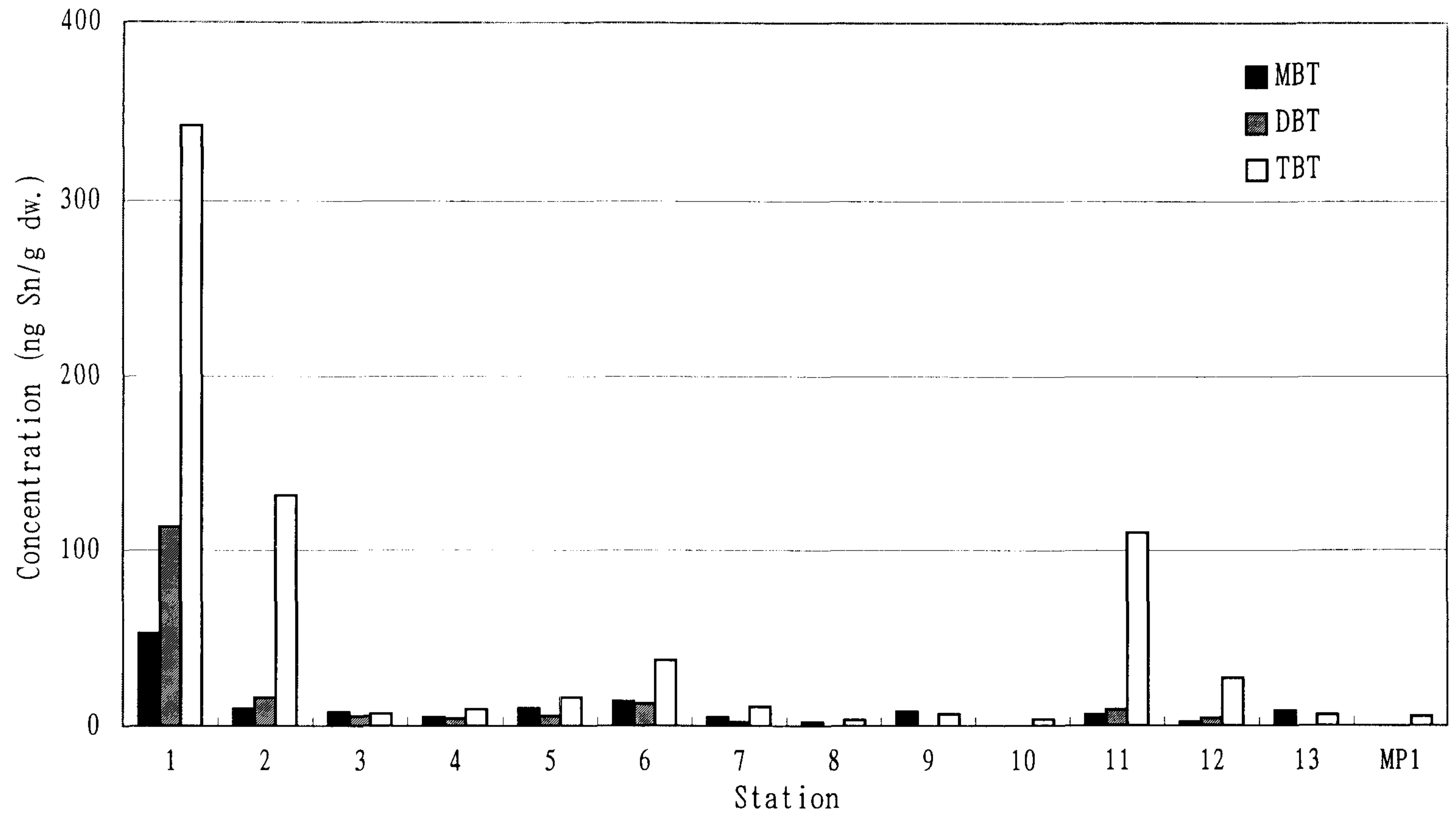


Fig. 21 Butyltin concentrations in surface sediments from Mokpo area.

은 66%로써 울산 및 부산과 유사한 값을 보였다. 한편 DBT와 MBT는 각각 11%와 23%를 차지하여, DBT에 비하여 MBT의 비율이 다소 높은 것을 볼 수 있다.

2) 군산

군산은 금강하구언에서 군산 외곽 오식도에 이르는 해역의 10개 정점과 생물시료를 채집한 정점 KS1과 KS2의 총 12개 정점의 표층퇴적물에서 유기주석화합물을 분석하였다. 군산의 총 12개 표층퇴적물 시료에서는 정점 10을 제외하고는 모두 TBT가 검출되었으며, DBT는 정점1에서만 3 ng/g의 농도로 검출되었고 MBT는 정점1, 3, 6에서만 검출되었다(Fig. 22). 검출된 TBT와 MBT의 농도 범위는 각각 <3-21 ng/g와 <3-8 ng/g를 보였다. 군산의 표층퇴적물 중의 TBT 농도는 정점2의 21 ng/g을 제외하고는 모두 20 ng/g미만으로 앞서 기술한 부산, 울산, 마산 등의 해역에 비하여 전반적으로 현저하게 낮은 농도를 보이고 있다.

3) 기타해역 (태안, 인천)

서해안의 인천에서는 인천항 안과 밖의 정점 각 1개씩과 생물시료를 채집한 송도의 1개 정점을 포함하여 총 3개 정점에서 퇴적물 시료를 채취하였으며, 태안의 만리포에서는 생물시료를 채집한 정점 TA1에서 퇴적물 시료를 채취하였다. 인천과 태안의 총 4개 정점에서의 TBT 농도는 4-15 ng/g의 범위로 현저히 낮은 값을 보였다(Fig. 23). 인천의 경우 정점1은 인천항 방파제 안쪽 입구에 위치함에도 불구하고 15 ng/g의 TBT 농도를 보였다. 이는 다른 항구와 비교하였을 때 수십배 정도 낮은 값이다. 인천항 방파제 밖에 위치한 정점2에서는 11 ng/g의 TBT가 검출되었으며, DBT는 8 ng/g이 검출되었으나 MBT는 검출되지 않았다. 한편 인천 남쪽 송

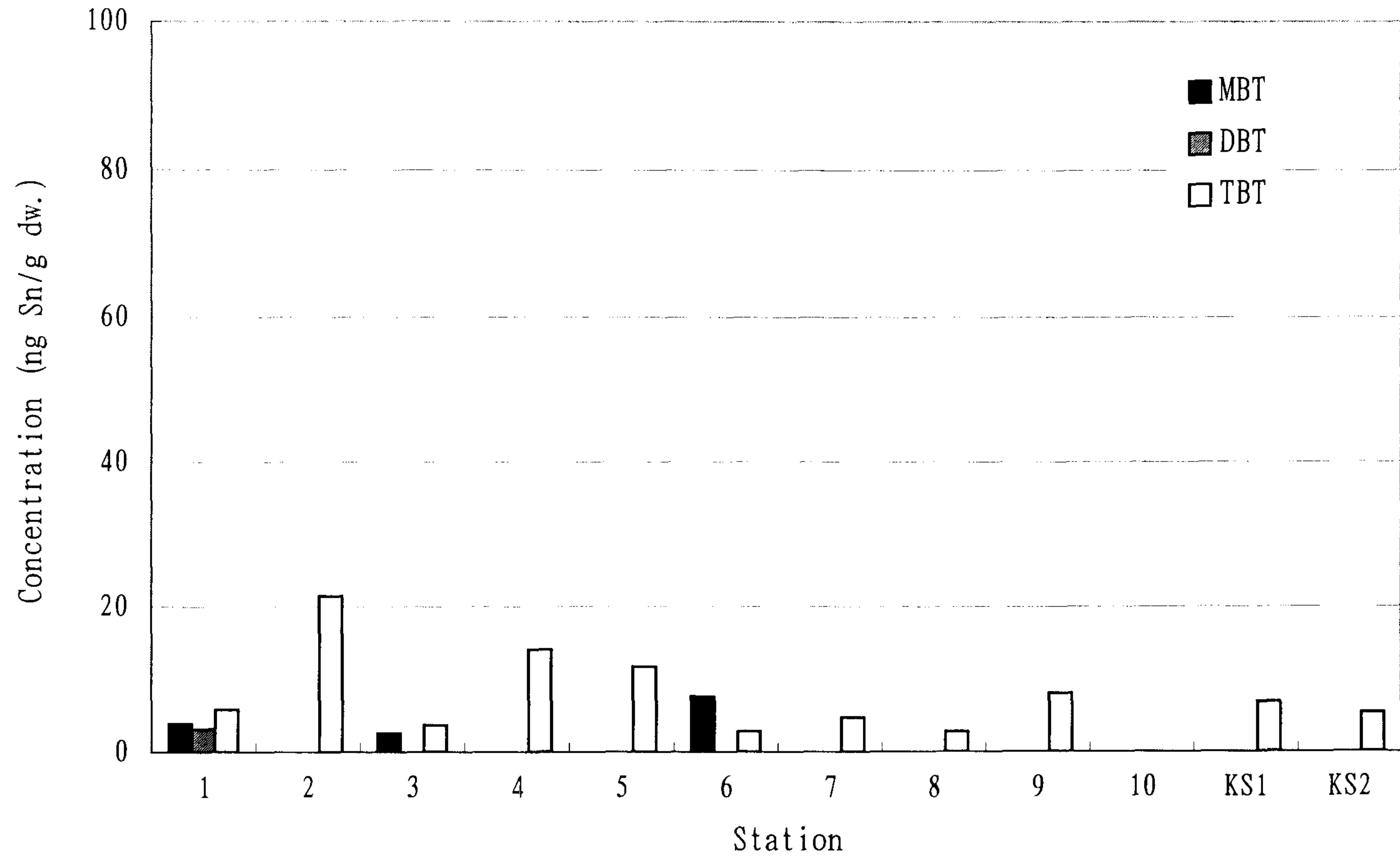


Fig. 22 Butyltin concentrations in surface sediments from Kunsan area.

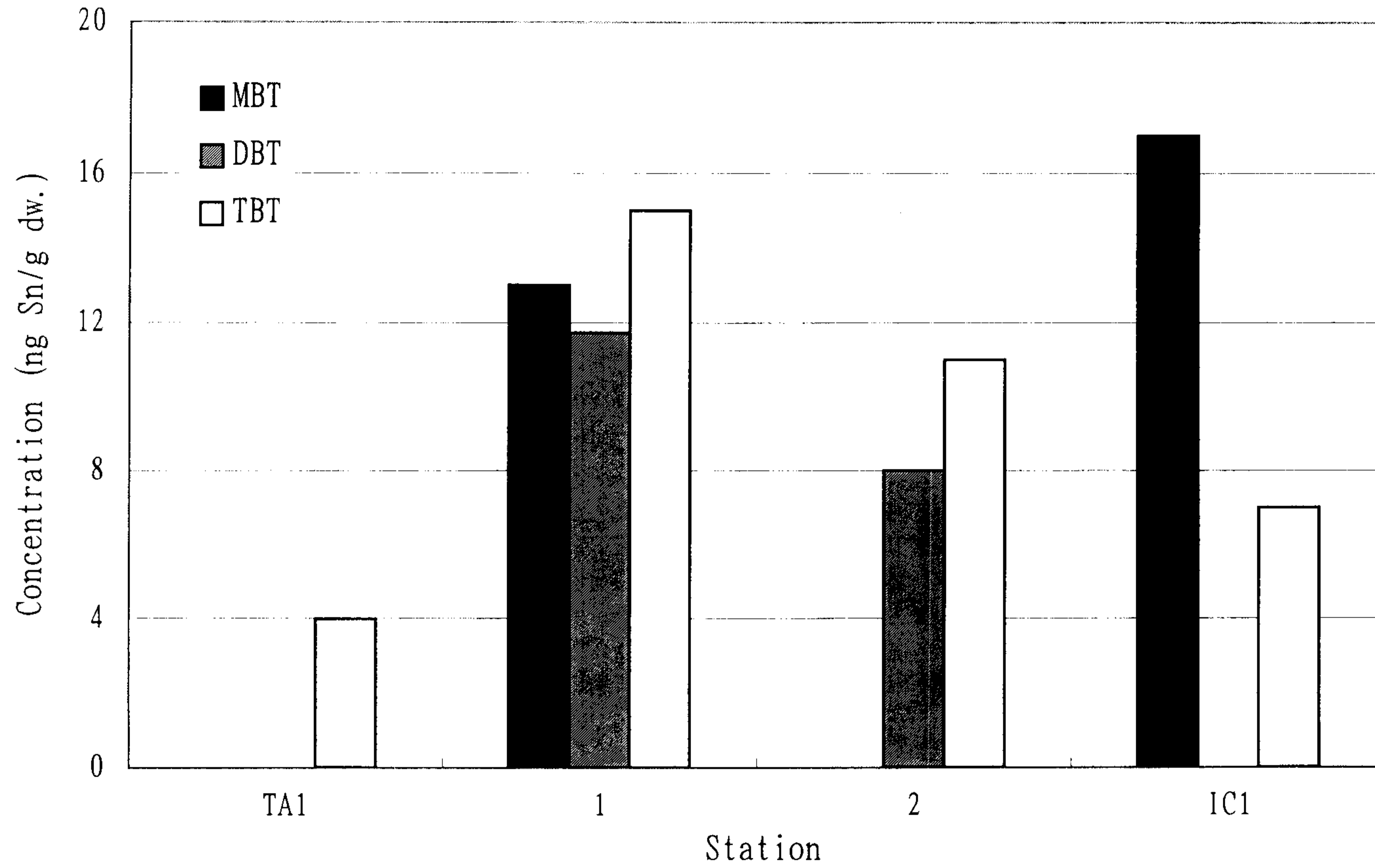


Fig. 23 Butyltin concentrations in surface sediments from Tae'an and Inchon (TA, Tae'an; 1, 2, Inchon port; IC1, Songdo).

도 갯펄의 정점 IC1에서는 7 ng/g의 TBT 농도를 보였으며, MBT는 17 ng/g을 보였으나 DBT는 검출되지 않았다.

인천과 태안의 표층퇴적물의 총 유기주석화합물 농도중 TBT가 차지하는 비율은 평균 56%였으며, DBT와 MBT는 각각 18%와 26%를 차지하였다.

라. 전국 비교

현재까지 보고된 TBT의 주요염원은 선박이다. 현재 세계적으로 널리 쓰이는 방오도료는 TBT를 함유한 형태인데 국제해사기구(IMO)의 주도하에 전세계적으로 사용을 줄이려는 노력에도 불구하고 아직도 선박의 69% 정도가 이 도료를 사용하고 있다(Amborse, 1994). 현재까지 TBT사용에 대한 어떠한 규제도 없는 국내에서는 건조되는 신조선의 경우 85% 이상이 이도료를 사용하고 있는 것으로 알려져 있다(오재룡 등, 1995). 본 조사에서도 퇴적물 중의 TBT 분포는 선박 및 조선소 활동과 밀접하게 관련되어 있음이 밝혀진바, 전국 주요 항구의 표층퇴적물 중의 TBT 농도분포와 각 항구에 입출항하는 선박수 또는 톤수 간의 관계를 보기 위하여 항구별 입출항 선박 자료와 본 연구에서 분석된 TBT 농도를 비교하였다. 주요 항구별 선박의 입출항 자료는 해운항만통계연보(항만청, 1992)를 참고로 하였다. 퇴적물 중의 TBT 분포는 수년간의 축적된 농도를 반영하므로 비교자료를 1991년 자료로 선정하였다.

Figure 24에 나타난 1991년 항구별 입출항 선박의 톤수를 살펴보면 부산항이 가장 높은 값을 보이고 있으며, 울산, 인천, 광양, 포항항 순으로 높은 값을 보이고 있다. 위에 열거한 항구에 비해 상대적으로 낮은 선박 톤수를 보이는 항구는 순차적으로 마산, 여수, 군산, 목포 순이었으며, 나머지 진해, 충무, 옥포, 고현, 속초항은 현저히 낮은 선박 톤수를 보이고 있다.

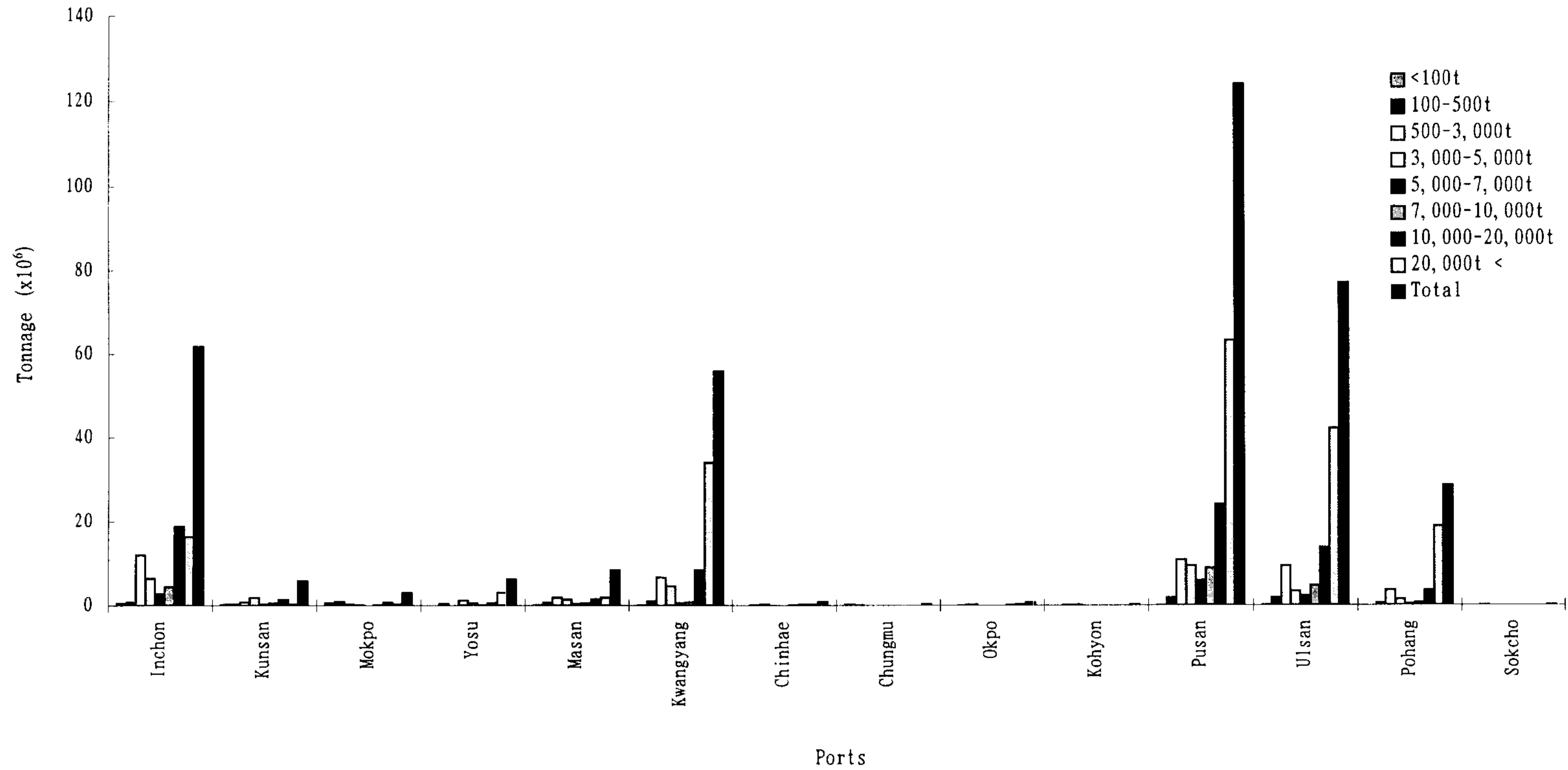


Fig. 24 Arrival of ships by tonnage at major ports in Korea (1991).

총 톤수가 2천만톤 이상인 부산, 울산, 인천, 광양, 포항의 5개 항구중 인천을 제외한 나머지 항구의 경우 입출항 총 선박톤수의 대부분은 2만톤 이상의 대형선이며, 인천은 1만-2만톤의 대형선 뿐만아니라 500-3,000톤의 중형선도 큰 비중을 차지하고 있다. 반면 상대적으로 입출항 선박톤수가 적은 나머지 항구에서는 5천톤 이하의 선박의 비중이 상대적으로 크게 나타나고 있다.

한편 선박척수로 제시된 자료를 살펴보면(Fig. 25), 인천항이 약 25,000척으로 가장 많았으며, 다음으로 부산, 울산, 광양, 목포, 군산, 마산, 충무, 포항, 여수항 순으로 많았다. 한편 진해, 옥포, 속초항은 척수에서도 현저히 낮은 값을 보였다. 선박을 척수로 비교할 경우 3,000톤 이하 선박의 비중이 커짐을 알 수 있다.

본 조사에 분석된 표층퇴적물 중의 TBT 농도는 울산에서 가장 높은 값을 보였으며, 그 다음으로 최대값을 기준으로 하였을 때 부산, 목포, 고현, 마산, 포항, 온산, 원문, 군산, 인천, 태안순으로 높은 값을 보였다. 선박 톤수와 척수 모두에서 부산이 최고값을 보였음에도 불구하고 TBT 농도가 울산에서 최고값을 보인 것은 울산 정점5에서 검출된 예외적으로 높은 농도에 기인한다. 울산 정점5의 예외적으로 높은 TBT 농도는 인근에 위치한 수리조선소의 영향을 반영한 것으로, 정점5를 제외할 경우 TBT 농도는 부산의 정점1의 2,360 ng/g이 된다. 울산 뿐만아니라 선박의 입출항이 제한되어 있으면서도 주변에 조선소가 위치한 고현과 목포의 정점6에서 상대적으로 높은 TBT 농도를 보인 것은 조선소가 TBT 유입의 점오염원이 되고 있음을 말해주고 있다. 조선소의 경우 방오페인트가 처음으로 도달되는 곳이다. 그런데방오도료의 용출률은 도말 후 1주 사이에 상대적으로 높다. 다시말해 신조선의 경우 TBT함유 방오도료가 처음으로 도달된 후 진수되는 초기에 상대적으로 많은 양의 TBT가 방출될 수 있음을 의미

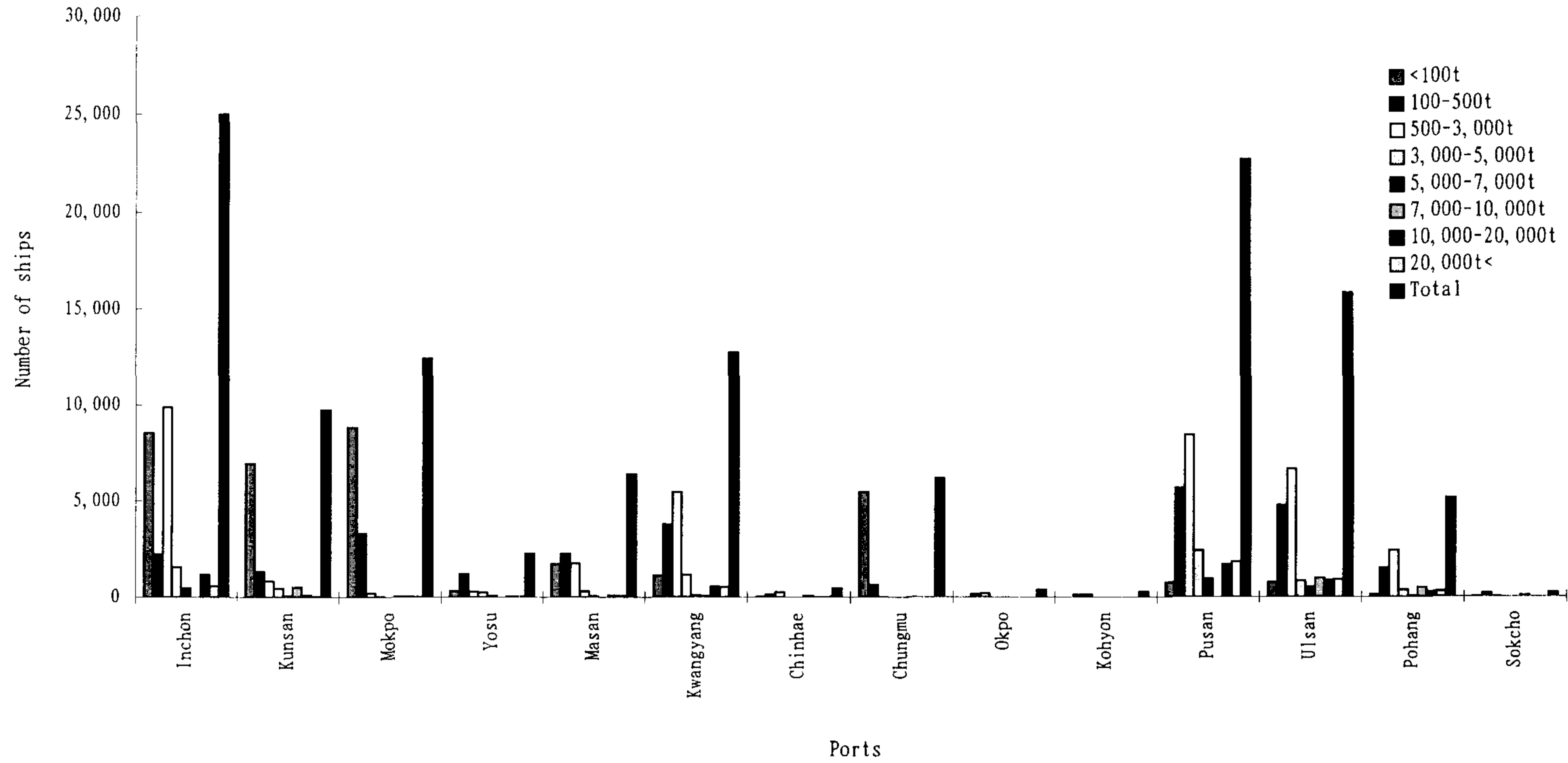


Fig. 25 Arrival of ships by number at major ports in Korea (1991).

한다. 또한 도말과정에서 도료가 공중에 날리거나 폐수를 통해 방출될 수 있다.

많은 선박톤수와 척수에도 불구하고 가장 낮은 농도를 보이는 항구는 인천이다. 톤수에서는 3번째, 척수에서는 첫 번째로 많은 인천항의 경우 퇴적물 중의 TBT 농도에서는 태안 다음으로 낮은 값을 보이고 있다. 퇴적물 중의 TBT 농도는 퇴적물과 해수의 순환에 따른 주변 수의 농도와 밀접하게 관련되어 있다. 그러나 인천의 경우 큰 조석차이로 인하여 해수의 순환이 활발할 뿐만아니라 이로인해 퇴적물의 재부유가 빈번하게 일어나고 퇴적물 또한 낮은 것이다. 이런 물리적 환경의 차이로 인해 상대적으로 낮은 TBT 농도를 보이고 있는 것으로 사료된다. 군산의 경우도 인천보다는 덜하지만 선박수에 비해서는 낮은 TBT 농도를 보이고 있으며, 군산 역시 인천과 같은 물리적 환경요인의 영향을 크게 받는 것으로 사료된다.

한편 전국 주요 항구간 TBT 농도의 비교를 어렵게하는 요인의 하나는 준설이다. 항구는 항구에 따라 부정기적으로 이루어지고 있으며, 한 항구 내에서 이루어지는 준설도 한 번에 전 항구를 대상으로 하지 않는다. 이런 준설은 항구내에서 좁은 지역내에서도 큰 TBT 농도차를 야기할 수 있으며, 항구간 농도차에도 큰 영향을 미칠 수 있다. 마산의 경우도 '90-'94 사이에 년차적으로 시행된 마산항의 준설이(이찬원 등, 1994) 마산만내 TBT 분포에 어느정도 변화를 초래했을 지를 평가하기에는 이전의 비교 대상 자료가 없어 불가능하다.

선박이 작을수록 선박의 부피에 대한 표면적의 비가 증가하여 실제 선박에 사용되는 방오도료의 양과 용출량이 큰 선박에 비하여 증가하게 된다. 또한 소형선박의 경우 대부분의 시간을 항구와 연안에서 보내므로 실질적으로 TBT의 주 오염원이 된다. 대형선박은 선박의 부피에 대한 표면

적의 비가 상대적으로 적을 뿐만아니라, 항구와 연안보다는 외해에서 많은 시간을 보내므로 상대적으로 적은 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 그러나 조사된 대부분의 항구는 소형선박과 대형선박이 동시에 입출항 및 정박을 하고 있을 뿐만아니라 퇴적물 중의 TBT 농도분포에 영향을 줄 수 있는 다른 물리적 요인의 영향이 상대적으로 크기 때문에 선박의 톤수 별 분포와 농도사이에는 뚜렷한 경향성을 보이지는 않는다.

마. 외국 자료와의 비교

전국 주요 항구의 퇴적물 중의 TBT 농도는 예외적으로 높은 농도를 보인 울산의 정점5를 제외할 경우 미검출에서 2,360 ng/g의 범위를 보이고 있다. 외국에서는 1980년대 초 프랑스를 시작으로 현재에 이르기까지 해양에서의 TBT 오염에 대해서는 많은 조사와 연구가 이루어져 왔다. 각국의 해역별, 조사 정점별 퇴적물 중의 TBT 농도는 매우 큰 차이를 보이고 있지만 보고된 농도는 전반적으로 Table 6의 범위에 놓인다. 외국의 경우 역시 상대적으로 높은 TBT 농도를 보이는 해역은 요트정박지, 항구, 조선소 주변으로 농도범위는 미검출에서 수천 ng/g의 범위를 보인다. Table 6에 제시된 퇴적물 중의 TBT 농도중 최고치를 보이는 곳은 서지중해에서 조선소 앞에 위치한 정점으로 9,260 ng/g로 보고되었다(Tolosa *et al.*, 1992). Tolosa 등 (1992)에 의해 보고된 위의 값 역시 전반적인 TBT 농도 범위에서는 예외적인 값으로 울산의 정점5에서 검출된 13,300 ng/g 역시 지중해의 값보다는 높지만 조선소가 다른 여타 선박활동에 의한 영향보다 큰 오염원으로 작용할 수 있다는 점에서 일치하고 있다. 그러므로 울산 정점5의 예외적으로 높은 TBT 농도를 제외하면, 전국 주요 항구에서 나타나는 <3-2,360 ng/g의 TBT 농도범위는 외국에서 보고된 값과 유사한 수준이다. 그러나 규제 이후에 프랑스의 아카송만에서 나타난 2-70 ng/g에

Table 6. TBT concentrations in surface sediments in the world.

(ng Sn/g dry wt.)

조사국 및 장소	PPB	출처	비고
한국 전국 주요항구	<3-13,300	This study	항구, 조선소
일본 이세만(41개 장소)	ND-1,100	Yonezawa 등(1993)	항구, 조선소
뉴질랜드 오클랜드(74개 장소)	<2-1,360	Mora 등(1994)	항구, marina
영국 동해안(47개 장소)	<3-2,840	Dowson 등(1992)	
프랑스 아카송만(14개 장소)	2-70	Sarradin 등(1991)	규제이후(marina)
캐나다 토론토항(8개 장소)	ND-80	Maguire 등(1985)	
피지 슈바항(14개 장소)	4-38,000	Stewart 등(1992)	항구
서지중해(8개 장소)	80-9,260	Tolosa 등(1992)	항구, 조선소, marina

비해서는 상당히 높은 수준이다. 외국과 유사한 농도범위를 보인다는 것이 허용할 만한 농도수준을 의미하지는 않는다. 이미 일부 선진국에서는 TBT의 사용을 1980년대에 규제하기 시작하여 현재는 해양의 TBT 농도가 감소추세에 있으며, 생물에 대한 영향도 회복추세에 있다(Evan *et al.*, 1991).

3. 생물시료 중의 유기주석화합물 농도

유기주석화합물은 주석원소에 결합된 유기사슬에 의한 소수성 때문에 생물체에 쉽게 축적된다. 유기독성물질이 얼마나 지질에 축적될 수 있는가를 나타내는 물-옥타놀 분배계수(water-octanol partition coefficient, log K_{ow}) 값은 TBT의 경우 3.3으로써 (Thompson *et al.*, 1985), 물에 비해 소수성을 띠는 지질층에 약 천배이상 TBT가 농축될 수 있음을 나타내고 있다. 그러나 실제 현장에서 관측되는 TBT의 생물농축계수(bioconcentration factor)는 생물에 따라 차이가 크지만 약 수천에서 수백만의 값을 갖는다 (Thompson *et al.*, 1985; Zuolian and Jensen, 1989; Slooten and Tarradellas, 1994). 이는 TBT의 생물농축이 단순히 물-옥타놀 분배계수에 의해서만 설명될 수 없음을 보여주고 있다. TBT의 생물체내 농축은 생물체내의 다른 물질과의 결합, 신진대사 및 기타 생물의 정화작용의 효율성과 연관되어 있다.

생물체에 따라 TBT의 생물농축계수는 매우 큰 차이를 보이고 있지만 현재까지의 연구결과로 볼때 연체동물의 일종인 이매패류에서 가장 높은 값을 보이고 있다. 그래서 본 연구에서는 시료 채취가 용이하고 높은 TBT 농축경향을 보이는 이매패류중 연구지역의 서식 생물에 따라 홍합, 진주담치, 굴, 동족을 각각 채취 분석하였다. 동해안에서는 주로 홍합과 진주담치가 풍부하여 이들 생물을 대상으로 분석하였으며, 남해안과 서해

안을 굴을 대상으로 하였다.

가. 동해안

동해안 6개해역 총 13개 정점에서 채집된 홍합과 진주담치 중의 부틸주석농도를 Fig. 26에 나타냈다. 조사된 시료 모두에서 TBT, DBT, MBT가 검출되었으며, 울진의 정점 UJ1에서만 MBT가 검출한계 이하의 값을 보였다. 동해안 이매패류 시료중의 전반적인 TBT, DBT, MBT의 농도범위는 각각 48-1,590 ng/g, 27-655 ng/g, <3-405의 값을 보였다.

가장 높은 TBT 농도를 보인 지역은 온산의 정점 OS3이며, 1,000 ng/g 이상의 상대적으로 높은 농도를 보인 정점은 온산 나머지 두 정점인 OS1과 OS2, 울진의 UJ2이다. 온산의 3정점은 온산 방파제 안쪽에 위치할 뿐만 아니라 인근에 대형선박이 접안하는 부두가 있어 상대적으로 높은 값을 보인 것으로 사료된다. 한편 울진의 경우 소형 어선 10여척이 정박하는 소형 포구임에도 불구하고 방파제 안쪽에서 상대적으로 높은 농도를 보이고 있다. 정점 UJ2의 경우 포구의 크기 매우 작은 관계로 TBT의 유입원 일 될 수 있는 소형 어선들로 부터 불과 수 미터 떨어진 곳에서 시료채취가 이루어져, 보통 정점이 대형 항구의 주 유입원으로 부터 수 km 떨어진 다른 지역과의 직접적인 비교는 어렵지만, 그럼에도 불구하고 상대적으로 높은 값을 보인것은 TBT의 오염에 소형선박이 상당히 기여하고 있음을 보여주는 예라 할 수 있다.

정점간에 특별한 경계가 없는 온산의 정점간의 차이는 시료채취와 분석상의 오차를 포함하고 있는 것으로 생각된다. 그러나 울진의 경우 소형 포구의 방파제 내벽에 위치한 정점 UJ2에서 높은 값을 보였으며, 방파제밖에 위치한 정점 UJ1은 정점 UJ2의 TBT 농도의 약 1/10 값을 보이고 있다. 속초의 역시 속초항 방파제 입구에 위치한 정점 SC2의 홍합에서 474

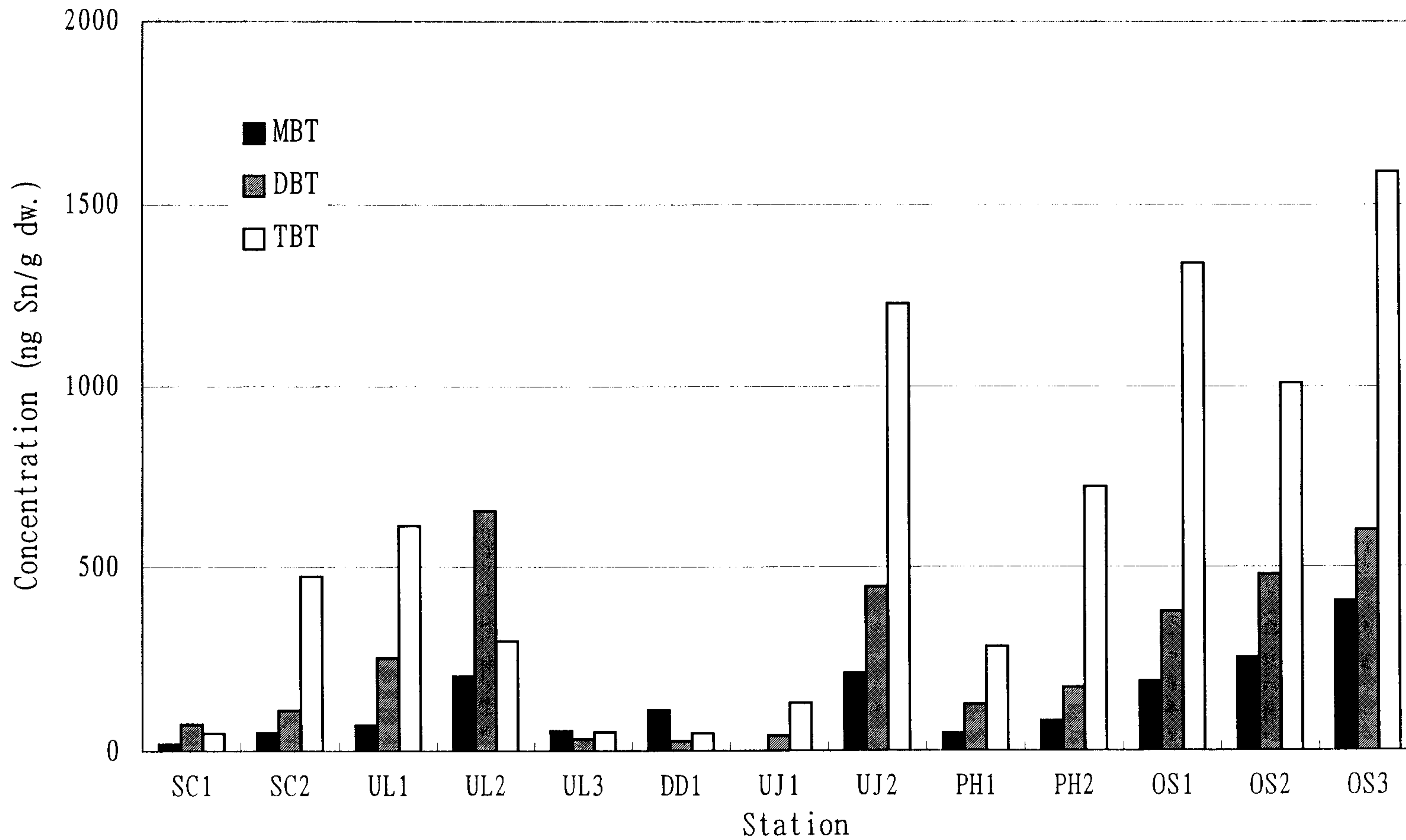


Fig. 26 Organotin concentrations in bivalves at the east coast of Korea.

ng/g의 TBT 농도를 보이고 있으나, 속초항 밖 북쪽에 위치한 정점 SC1의 혼합중의 TBT 농도 역시 정점 SC2 농도의 약 1/10 값을 보이고 있다. 울진과 속초 모두 TBT의 유입원인 포구와 항구를 벗어나면 물의 혼합이 활발한 해역으로, 방파제를 경계로 안과 밖의 뚜렷한 농도차이를 보이고 있다.

포항의 경우 방파제 안쪽 정점인 PH2의 진주담치에서 722 ng/g의 TBT가 검출된 반면, 방파제 바깥 정점인 PH1의 진주담치 중의 TBT 농도는 284 ng/g으로 정점 PH2 보다 약 2.5배 낮은 값을 보이고 있다. 속초 및 울진과 비교하여 포항의 방파제 안팎의 혼합 시료 중의 농도 차이가 적은 것은 포항의 방파제 밖으로는 영일만이 둘러싸고 있어, 속초나 울진의 정점과 비교하여 해수의 혼합이 원활하지 못한 때문으로 사료된다.

울릉도의 3개 정점중 2개 정점의 진주담치 또는 혼합 중의 TBT 농도 역시 비교적 높은 농도를 보이고 있다. 여객선 부두와 어항이 각각 위치한 도동과 저동의 정점 UL1와 UL2에서 TBT농도는 각각 613 ng/g과 298 ng/g를 보였다. 정점 UL2의 경우 TBT 농도에 있어서 정점 UL1에 비해 반 이하의 값을 보이고 있으나, 정점 UL2는 상대적으로 높은 DBT농도를 보이고 있어 총 부틸주석 농도에서는 정점 UL2의 값이 다소 높게 나타나고 있다. 한편 울릉도 3개 정점중 비교적 선박의 통항이 빈번하지 않은 현포동에 위치한 정점 UL3의 경우 TBT 농도가 52 ng/g으로 상대적으로 낮은 값을 보였다.

독도의 서도 남동쪽 정점 DD1에서 채집된 진주담치 중의 TBT 농도는 48 ng/g으로 울릉도의 정점 UL3와 비슷한 값을 보이고 있다. 이는 독도에 부정기적으로 통항하는 선박과 인근에 접안시설 건설을 위해 정박중인 선박의 영향으로 판단되며, 이는 독도 역시 TBT 오염으로부터 완전히 격리되어 있지 않다는 것을 말해주고 있다.

동해의 13개 정점 중 정점 SC1, UL3, DD1이 50 ng/g 내외의 TBT 농도를 보이고 있는데, 이들 정점의 값은 동해안 주변해역 중 점오염원로부터 분리되어 있는 해역의 진주담치 또는 홍합 중의 배경농도 값을 반영하는 것으로 보인다. 이는 다른 지역과 비교할 때 TBT 농도에 대한 DBT와 MBT의 농도가 상대적으로 높은 것으로서 이들 정점이 직접적인 TBT 유입원으로부터 어느 정도의 거리를 두고 있거나, TBT의 유입이 지속적으로 이루어지고 있지 않음을 뒷받침해주고 있다.

동해 13개 정점에서 분석된 홍합과 진주담치 중의 총부틸주석 농도중 TBT가 차지하는 비율은 평균 56%이다. 예외적으로 높은 DBT 농도를 보인 정점 UL2외에 정점 SC1, UL3, DD1에서 50%미만의 상대적으로 낮은 TBT 비율을 보였다. 한편 DBT와 MBT는 각각 27%와 17%를 차지하였다.

나. 남해안

남해안 5개해역 총 20개 정점에서 채집된 진주담치와 참굴시료 중의 부틸주석 농도를 Fig.27에 나타냈다. 분석된 남해안 생물시료 모두에서 TBT, DBT, MBT가 검출되었다. 전반적인 TBT, DBT, MBT의 농도는 각각 204-1,740 ng/g, 33-765 ng/g, 22-375 ng/g의 범위를 보였다.

TBT 농도는 부산의 정점 PS2에서 1,740 ng/g의 최고값을 보였으며, 부산의 나머지 정점 PS1과 고현성만의 8개 정점에서 800 ng/g 이상의 상대적으로 높은 TBT 농도를 보였다. 정점간에 특별한 경계가 없는 부산의 정점 PS1과 PS2의 경우 정점간의 차이는 시료채취와 분석상의 오차를 포함하고 있는 것으로 생각된다. 한편 부산의 경우는 생물시료 채집 정점이 주 유입원으로 예상되는 부산항으로부터 약 6 km 떨어져 있음을 감안할 때, 부산항 인접지역에서 생물시료 채취가 가능할 경우 훨씬 더 높은 농도

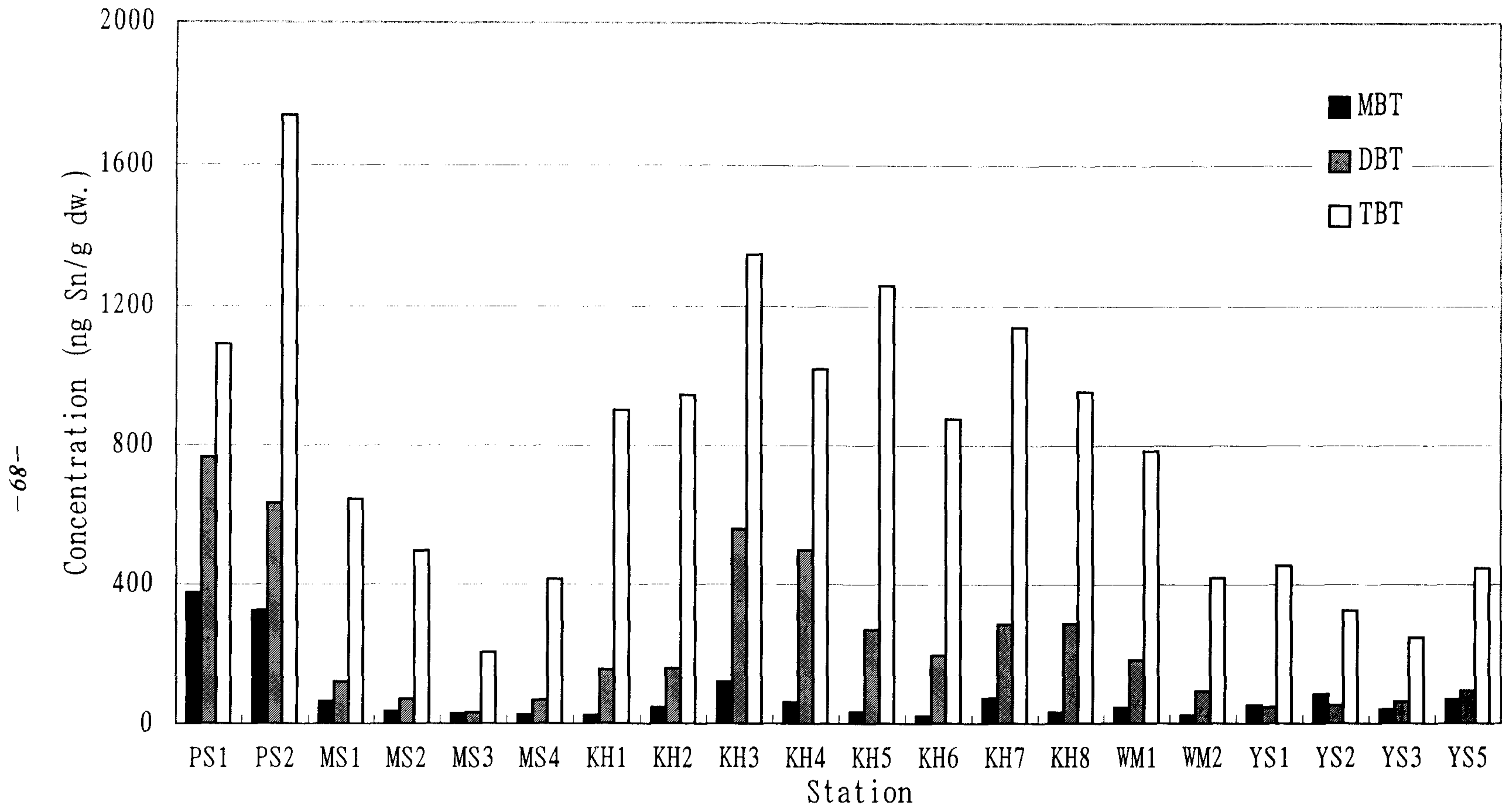


Fig. 27 Organotin concentrations in bivalves at the south coast of Korea.

를 보일 것으로 예상된다.

진해만의 경우 패류 양식이 활발하게 이루어지고 있는 곳으로, 마산, 고현, 원문포의 3개 해역의 총 14개 정점에서 생물시료를 분석하였다. 진해만의 경우 진주담치는 마산만 일부에만 분포하고 있어, 조사해역 전 정점에 분포하고 있는 참굴을 대상시료로 택하였다.

마산해역의 경우 마산만 제일 안쪽에 위치한 정점 MS1에서 645 ng/g으로 마산만의 총 4개 정점중 가장 높은 TBT 농도를 보였으며, 마산만 외곽으로 나가면서 496 ng/g, 204 ng/g으로 점차 감소하였다. 한편 퇴적물층의 TBT 농도 분포와 같이 행암만 입구에 위치한 정점 MS4의 TBT 농도는 414 ng/g으로 MS3에 비해 약 2배 이상 높은 값을 보였다.

고현성만의 경우 8개 정점에서 모두 높은 TBT 농도를 보이고 있어, 특별한 농도구배 없이 만 전체가 전반적으로 TBT에 의해 오염되어 있음을 나타내고 있다. 큰 항구나 선박의 통항이 많지 않은 고현성만의 경우 높은 TBT 농도는 고현성만에 위치한 대규모 조선소의 영향을 반영한 것으로 판단되며, 만 내의 제한된 해수의 흐름으로 인해 뚜렷한 농도 구배를 보이지 않는 것으로 사료된다.

원문포만의 경우 원평리 동편과 서편의 2개 정점에서 채집한 참굴 시료층의 TBT 농도는 각각 784 ng/g과 418 ng/g으로 마산만과 유사한 농도를 보이고 있다. 원문포만은 진해만 일대에서 참굴의 양식장이 가장 넓게 분포한 해역임에도 불구하고 결코 낮지 않은 TBT 농도를 보이고 있다. 원문포만은 큰 항구나 대형선박의 통항은 제한되어 있으며, 대부분이 소형 어선이 통항하는 해역으로 원문포만의 참굴에서 검출된 TBT 농도는 이 지역의 어선을 통해 유입되는 TBT의 농도를 반영한 것으로 생각된다.

여수의 경우 광양만 동편에 위치한 남해도 서편의 3개 정점과 돌산도 동편의 1개 정점에서 채집된 참굴에서 247-454 ng/g의 TBT가 검출되었

다. 여수해역의 TBT 농도는 4개 정점 중 여수항 인근에 위치한 정점 YS1과 YS5에서 각각 454 ng/g과 447 ng/g으로 상대적으로 높은 TBT 농도를 보였으며, 북쪽으로 올라가면서 감소하는 경향을 보였다. 여수에서 나타나는 TBT 농도 범위는 마산만 및 원문포만과 유사하다.

남해안 20개 정점에서 분석된 진주담치와 참굴 중의 총부틸주석 농도중 TBT가 차지하는 비율은 평균 75%이다. 남해안 정점 중 유일하게 진주담치를 대상생물로한 부산의 정점 PS1과 PS2의 평균 TBT 비율은 57%로 다소 낮은 값을 보인 반면 대부분의 나머지 정점은 70% 이상의 값을 보였다. 부산의 정점은 TBT의 유입원인 부산항으로부터 약 6km 떨어진 곳에 위치하고 있지만, 여수나 마산의 외곽 정점들은 6km 이상의 거리에서도 더 높은 TBT 비율을 나타내고 있는 것을 볼때, 부산의 상대적으로 낮은 TBT 비율은 진주담치와 참굴의 TBT 축적 또는 대사상의 차이에 따른 것으로 판단된다. 이는 홍합과 진주담치가 대상 생물시료인 동해안의 평균 TBT 비율이 56%란 점이 위의 사실을 뒷받침하고 있다. 한편 DBT와 MBT는 각각 18%와 7%를 차지하였다.

다. 서해안

서해안 4개해역 총 6개 정점에서 채집된 참굴과 동죽(인천 송도) 시료 중의 부틸주석 농도를 Fig. 28에 나타냈다. 분석된 서해안 생물시료 모두에서 TBT, DBT, MBT가 검출되었으나, 군산의 정점 KS2에서는 MBT가 검출되지 않았고, 태안의 만리포에 위치한 정점 TA1에서는 DBT와 MBT가 모두 검출한계 이하의 값을 보였다. 서해안의 전반적인 TBT, DBT, MBT의 농도범위는 각각 53-900 ng/g, <2-157 ng/g, <3-32 ng/g의 값을 보였다.

서해안의 4개 해역중 가장 높은 값을 보인 곳은 목포의 정점 MP1과

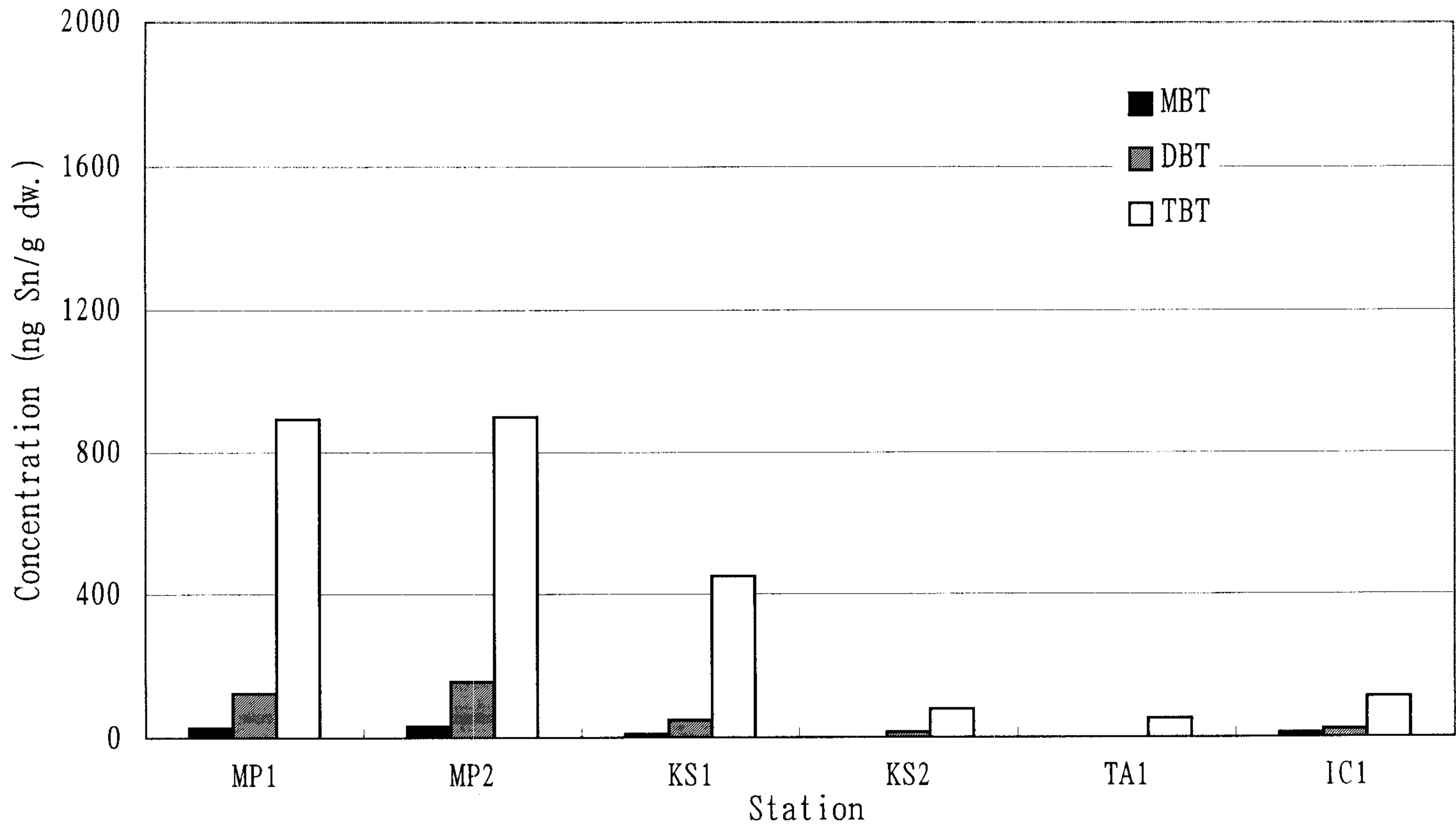


Fig. 28 Organotin concentrations in bivalves at the west coast of Korea.

MP2로 각각 893 ng/g과 900 ng/g의 TBT 농도를 보였다. 목포 고하도의 동편의 두 정점의 TBT 농도는 고현성만의 값과 유사한 범위를 보이고 있다. 군산의 경우 군산 외항 서편에 위치한 정점 KS1에서 450 ng/g의 TBT 농도를 보였으며, 장항 서편에 위치한 정점 KS2에서는 79 ng/g의 TBT 농도를 보였다. 군산의 정점 KS1의 TBT 농도는 마산만의 값과 유사하다. 그러나 군산의 퇴적물 중의 TBT 농도가 마산만과 비교하여 약 1/10의 값을 보인 것과 비교하여 볼때, 군산의 퇴적물 중의 낮은 TBT 농도는 TBT 부하량의 차이가 아닌 해류, 조석, 퇴적을 등의 물리적 요인의 영향을 크게 받고 있는 것으로 사료된다.

서해안 4개 해역 중 TBT의 주요 오염원이 없어 비교 해역으로 선정된 태안의 만리포의 정점 TA1의 경우 53 ng/g의 TBT 농도를 보였다. 이 농도는 동해안에서 낮은 농도를 보인 정점 SC1, UL3, DD1과 유사한 값이다. 정점 TA1의 농도로부터 만리포 역시 주변에 위치한 소규모 어항으로부터 유입된 TBT로 인해 검출한계 이상의 값을 보이고 있음을 알 수 있다. 이는 또한 선박이 존재하는 우리나라 어느 해안도 TBT의 오염으로부터 완전히 격리되어 있지 않음을 말해주고 있다.

인천의 경우 인천 남쪽 송도 갯벌에 위치한 정점 IC1에서 113 ng/g의 TBT 농도를 보였다. 인천 송도의 대상생물은 동쪽으로써 다른 지역과 직접적인 비교에 어려움이 있으나, 이는 만리포 참굴중의 TBT 농도의 약 2배에 해당하는 농도이다. 그렇지만, 이 농도는 다른 항구지역의 생물 중의 농도에 비해서는 현저하게 낮은 값이다. 물론 인천의 경우 TBT의 주 유입원인 항구로부터 생물채집 정점이 수 km미터 떨어져 있지만 위와 같은 낮은 농도를 보이고 있는 것은 TBT 부하량보다는 인천해역의 매우 활발한 조석활동의 영향을 받은 것으로 보인다.

서해안 6개 정점에서 분석된 참굴 중의 총부틸주석 농도중 TBT가 차

지하는 비율은 평균 86%로 동해안과 남해안 보다 다소 높은 값을 보였으며, DBT와 MBT는 각각 11%와 3%를 차지하였다.

라. 퇴적물과 생물체 중의 TBT 농도 비교

생물과 퇴적물을 동시에 채취한 11개 정점에서 두 매질내의 TBT 농도를 비교하였다 (Fig. 29). 두 농도간 관계는 자연로그 함수로 가장 잘 표현될 수 있으면 회귀곡선의 상관계수는 $r^2=0.88$ 로 매우 높은 값을 보이고 있다. 퇴적물 중의 TBT 농도 증가에 따라 생물중의 TBT 농도가 증가하다가 증가율이 점점 둔화되고 있는 것을 볼 수 있다. 퇴적물의 농도가 최초 200 ng/g까지는 생물체 중의 TBT 농도가 직선적으로 증가하다가, 200 ng/g이상에서는 퇴적물 중의 TBT 농도가 증가하여도 생물체 중의 TBT 농도는 매우 소폭으로 변화하는 것을 볼 수 있다. 퇴적물과 생물체의 TBT 농도간의 비는 퇴적물의 농도가 약 1,000 ng/g까지는 1이상의 값을 보이다가 2,000 ng/g이상에서는 퇴적물 중의 TBT 농도가 생물중의 농도보다 높은 것을 알 수 있다.

일반적으로 생물과 퇴적물 모두 유기주석화합물을 쉽게 축적하므로 주변수에 비하여 수천배에서 수십만배에 이르는 TBT 농도를 보일 수 있다 (Thompson *et al.*, 1985). 일반적으로 해수와 생물 그리고 해수와 퇴적물간의 농축계수는 생물의 경우가 훨씬 높게 나타난다. 이는 생물체내에 다량 존재하는 지질이 TBT를 쉽게 농축할 수 있기 때문이다. 그러나 생물체내의 TBT 농축에는 한계점이 있다. 생물의 TBT 농축은 축적율 (accumulation rate)과 정화율 (depuration rate)에 의하여 결정되는데 일반적으로 생물체의 축적은 포화점을 갖은 곡선의 형태를 취하고 있다. 다시 말해 축적율이 정화율을 초과할 경우는 축적량이 지속적으로 증가하다가 축적율과 정화율이 갖아지는 시점에서 평형상태를 이루게 된다. 이는 해

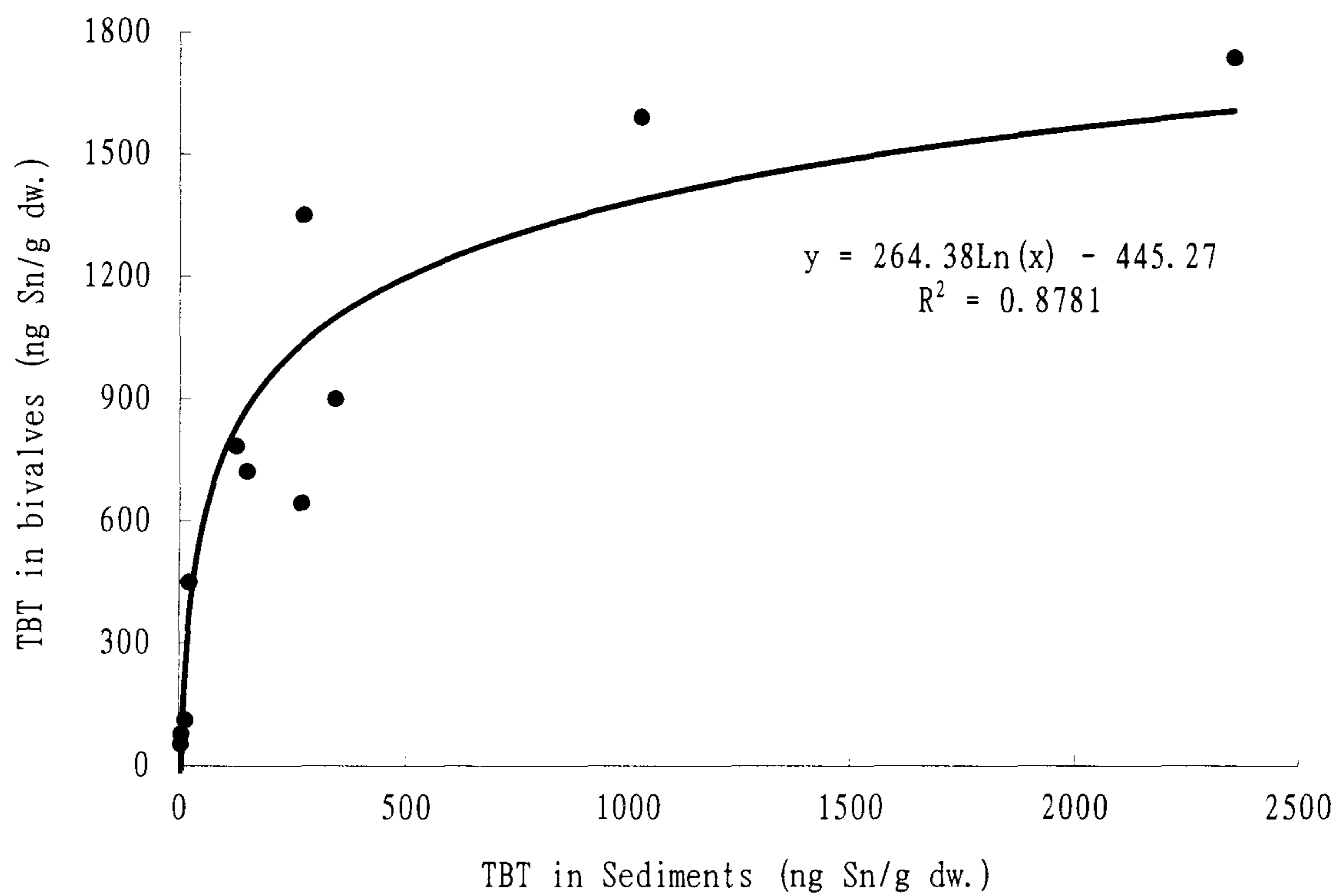


Fig. 29 Relationship between tributyltin concentrations in bivalves and in sediments.

수중에 TBT의 부하량이 증가하는 초기에는 생체축적이 계속 증가할 수 있으나 어느 시점에서는 해수의 부하량 증가에 비해 생체축적은 둔화되어 최대값에 이르게 된다는 것을 말한다. 그런데 생물 종마다 축적율과 정화율에 차이가 크므로 이런 축적 경향은 다르게 나타난다. 한편 퇴적물은 입자에 쉽게 흡착되는 유기주석 화합물의 성질에 의해 TBT를 축적하게 되는데, 축적율은 퇴적물 입자의 크기와 퇴적물 내의 유기물 함량에 따라 영향을 받을 수 있다. 퇴적물의 입자가 작을수록 부피에 대한 표면적의 비가 증가하므로 축적이 잘 되며, 유기물이 많을 수록 유기주석 화합물의 소수성에 의한 축적이 증가하게 된다.

그러므로 Fig. 29에서 보듯이 TBT의 부하량이 생물체의 축적 최대값을 넘지 않는 해역에서는 퇴적물보다는 축적율이 높은 생물체를 이용하여 TBT를 모니터링하는 것이 TBT를 검출하는데 용이하겠으나, TBT의 부하량이 생물체의 축적 최대값을 상회하게 되면 그 이상의 값은 생물체내에 축적되는 TBT 농도로 반영될 수 없으므로, 생물체를 이용할 경우 그 해역의 TBT 오염정도는 과소평가 될 수 있다. 반면 퇴적물은 생물체의 축적 최대값을 넘는 매우 높은 농도 (예: 울산의 정점5의 13,300 ng/g)까지도 TBT를 축적할 수 있으므로 해양환경에서 TBT 오염정도를 모니터링하기 위해서는 생물뿐만 아니라 퇴적물 중의 TBT 농도를 반드시 함께 평가해야 할 것으로 생각된다.

마. 외국과의 비교

전국 이매패류 시료중의 TBT 농도는 48-1,740 ng/g의 범위를 보였다. 홍합과 굴을 대상시료로한 외국자료의 경우 미검출에서 수천 ng/g 범위의 TBT 농도를 보이고 있으나, 대략적으로 각 연구지역의 최대값은 3,000 ng/g 내외로 보고되고 있다(Table 7). 일본 동경만의 경우 홍합에서

Table 7. TBT concentrations in oysters and mussels in the world.

(ng Sn/g dry wt.)

조사국 및 장소	조사생물	PPB	출처
한국 전국 주요항구	이매패류	49-1,740	This study
일본 동경만(22개 장소)	홍합	20-240	Higashiyama 등(1991)
미국 캘리포니아(11개 장소) 조지강 미국 연안 (22개 장소)	홍합 굴 굴	10-160 175 <5-1,560	Valkirs 등(1991) Batley 등(1989) Wade 등(1988)
영국 화이트샌드만 크로치하구	홍합 홍합	140 20-110	Page(1989) Waite 등(1991)
프랑스 Villefranche 만 아카송만	홍합 굴	1,480 30-320	Page 등(1991) Alzieu 등(1986)
피지 슈바항	굴	626-2,930	Stewart 등(1992)

20-240 ng/g의 TBT 농도를 보이고 있으며(Higashiyama *et al.*, 1991), 미국 캘리포니아(Valkirs *et al.*, 1991)와 영국 크로치하구(Waite *et al.*, 1991) 모두 200 ng/g이하의 농도를 보이고 있다. 반면 미국 연안의 22개 정점에서는 <5-1,560 ng/g (Wade *et al.*, 1988)의 TBT 농도를 보였으며, 프랑스 Villefranche만(Page *et al.*, 1989)에서는 1,500 ng/g 미만의 TBT 농도를 보였다. 한편 피지의 굴층의 TBT 농도는 626-2,930 ng/g으로 우리나라 보다 높은 농도를 보였다. 우리나라 전국 항구 주변 이매패류 중의 TBT 농도 역시 퇴적물과 같이 외국에서 보고된 값과 유사하였다.

4. 임포섹스 현황

신복족류에 속하는 고둥류에 대한 TBT의 영향을 잘 반영하는 특정 생물지표의 하나로 알려져 있는 임포섹스를 대수리 (*Thais clavigera*)와 두드럭고둥 (*Thais bronni*)에서 관찰하였다. 총 39개의 생물시료 채집 정점 중 대수리 또는 두드럭고둥의 채집이 가능한 21개 정점에서 임포섹스 현황과 아울러 이들 생물 체내의 TBT 농도 분포를 조사하였다. 전체 21개 정점 중 단 2개의 정점에서만 임포섹스 현상을 관찰할 수 없었으며, 나머지 정점에서는 100%의 임포섹스 발현율을 보였다. 해역별 임포섹스 현황은 다음과 같다.

가. 동해안

4개 해역 7개 정점에서 채집된 대수리와 두드럭고둥의 임포섹스 발현율은 속초의 정점 SC1, SC2, OS2를 제외하고는 100%였다. 임포섹스 발현율 100%란 조사된 모든 암컷에서 수컷의 생식기가 발달해 있음을 뜻한다. 정점 SC1의 경우 모든 암컷에서 수컷의 생식기가 발견되지 않아 임포섹스 발현율은 0%인 반면, 정점 SC2와 OS2에서는 각각 조사된 20개체와 14개

체중에 한 개체의 암컷도 발견되지 않아 임포섹스 발현율의 관찰이 불가능하였다. TBT 오염이 심각할 수록 암컷 대 수컷의 성비가 감소할 뿐만 아니라, 정점 SC2와 OS2 모두 일정수준 이상의 TBT가 검출된 만큼 이들 정점에서 조사된 개체 중에 암컷이 발견되지 않은 것은 상대적으로 낮은 암컷 대 수컷의 성비를 반영하는 것으로 사료된다.

임포섹스가 관찰된 정점 중 RPLI 상으로 가장 높은 값을 보인 정점은 OS1으로 107%의 값을 보였고(Fig. 30), 울릉도의 UL2에서 100%의 값을 보였다. 나머지 정점의 RPLI 값은 64-77% 범위를 보였으며, 전체 평균은 77% 였다.

고등류 체내의 TBT 농도는 38-454 ng/g의 범위를 보였다(Fig. 31). 위의 값은 동해안 이매패류에서 검출된 TBT 농도인 48-1,590 ng/g보다 최대값에서 약 3배 가량 낮은 값이다. 또한 고등류에서 검출된 총 부틸주석의 농도중 TBT, DBT, MBT가 차지하는 비율은 각각 31%, 41%, 29%로써 이매패류에서 보인 56%, 27%, 17%와는 전혀다른 비율을 보이고 있다. 이런 세 화합물의 농도비의 차이가 생물간의 축적 특성의 차이에 의한 것인지, 고등류의 활발한 대사에 기인한 것인지, 아니면 정화효율의 차이에 의한 것인지 정확히 알수 없다. 그러나 어느 한 생물을 모니터링 생물로 선정할 때 이런 축적 경향의 차이를 반드시 고려해야 하며, 화합물에 따른 정확한 축적 특성의 차이에 관해서는 좀더 연구가 진행되어야 할 것이다. 한편 고등류 체내의 TBT 농도와 RPLI간의 로그함수의 회귀직선의 상관계수 값은 $r^2=0.70$ 으로 비교적 로그함수로 잘 회귀되었다.

나. 남해안

3개 해역 11개 정점에서 채집된 대수리의 임포섹스 발현율은 여수의 정점 YS4의 87%를 제외하고는 나머지 정점에서 모두 100% 였다. 남해안

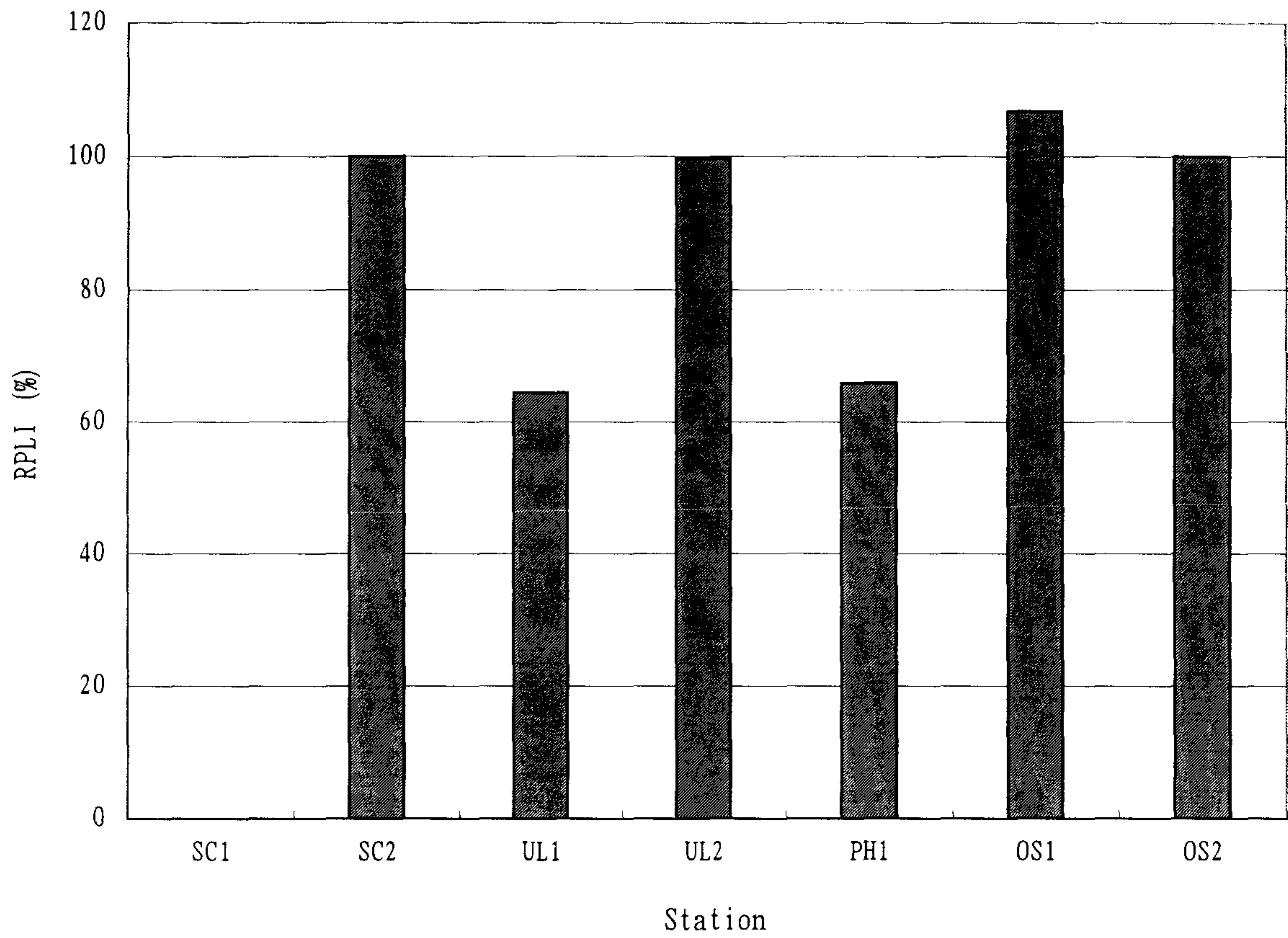


Fig. 30 Degree of imposex in *Thais clavigera* at the east coast of Korea (RPLI; relative penis length index, %).

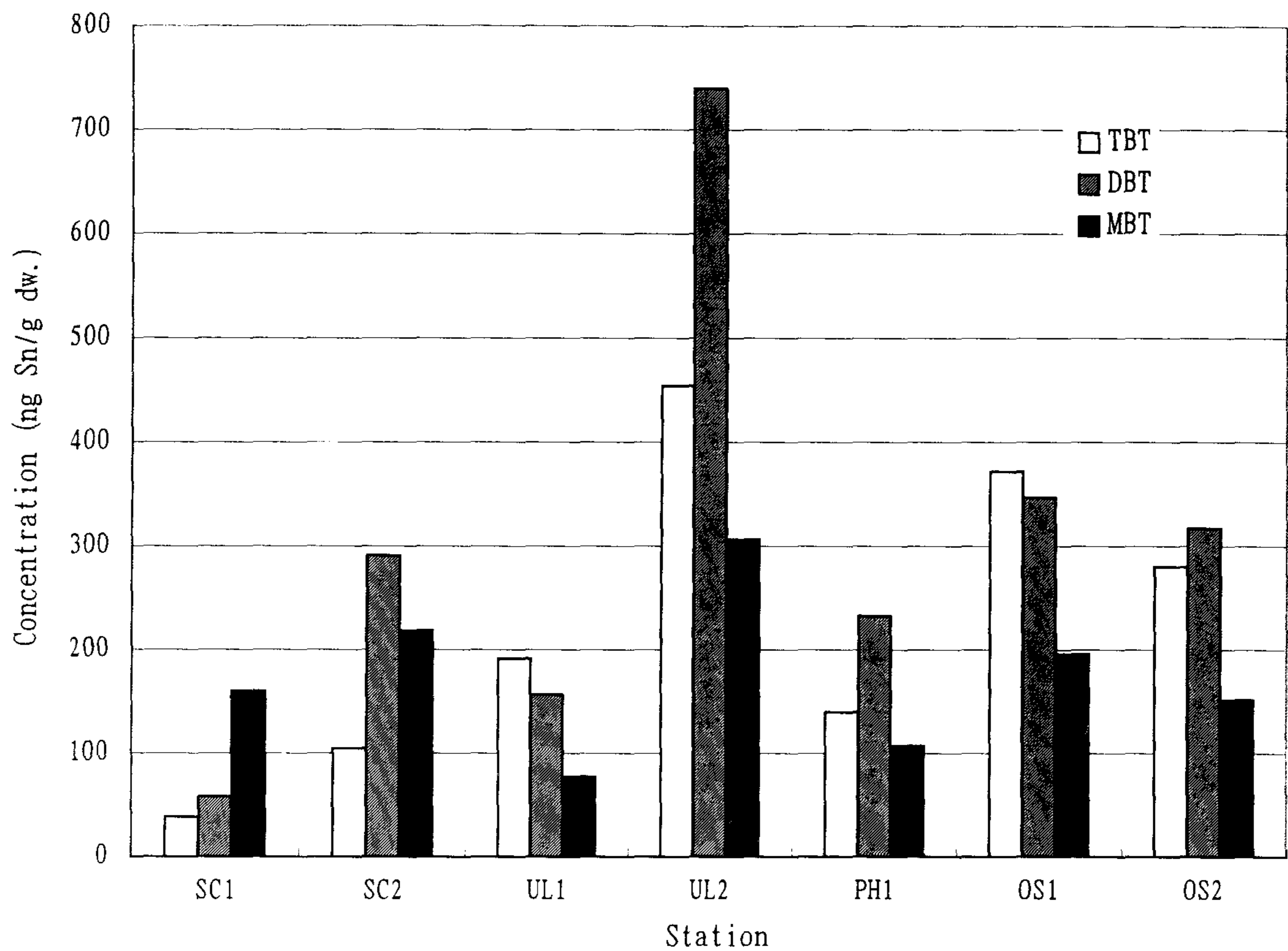


Fig. 31 Organotin concentrations in *Thais clavigera* at the east coast of Korea.

대수리의 RPLI는 34-105%의 범위를 보였으며, 평균 73%를 나타냈다(Fig. 32). 가장 높은 RPLI값을 나타낸 정점은 마산만 제일 안쪽에 위치한 정점 MS1이었으며, 가장 낮은 값은 여수 남해도 남쪽 앵강만에 위치한 정점 YS4에서 관찰되었다. 부산의 2개 정점에서는 모두 80%이상의 RPLI값을 보였으며, 마산의 경우 MS3에서 84%, MS3에서 72%의 값을 보였다. 한편 여수에서는 여수항 인근에 위치한 정점 YS1과 YS5에서 80%이상의 값을 보일 뿐, 나머지 YS2, YS3, YS4에서는 50% 미만의 RPLI값을 보였다. 조사된 남해안 대수리의 RPLI 평균값은 73%로써 동해안과 유사하였다.

남해안 대수리 체내의 TBT 농도는 28-402 ng/g의 범위를 보였다(Fig. 33). 위의 값은 동해안 고등류에서 검출된 TBT 농도범위와 유사하나, 남해안 이매패류에서 검출된 204-1,740 ng/g보다는 최대값에서 약 4배 가량 낮은 값이다. 또한 고등류에서 검출된 총 부틸주석의 농도중 TBT, DBT, MBT가 차지하는 비율은 각각 39%, 43%, 18%로써 동해안의 고등류와 같이 DBT가 가장 높은 비율을 보였으며, TBT, MBT 순으로 높은 비율을 보이고 있다. 한편 대수리 체내의 TBT 농도와 RPLI간의 로그함수의 회귀직선의 상관계수 값은 $r^2=0.47$ 으로 동해안에 비하여 상대적으로 낮은 값을 보였다.

다. 서해안

3개 해역 5개 정점에서 채집된 대수리의 임포섹스 발현율은 태안의 만리포의 정점 TA1의 0%를 제외하고 나머지 정점에서 모두 100% 였다. 서해안 대수리의 RPLI값은 0-80%의 범위를 보였다(Fig. 34). 가장 높은 RPLI값은 군산의 정점 KS1에서 관찰되었으며, 목포의 정점 MP1과 MP2에서는 각각 64%와 69% 값을 보였고, 군산의 정점 KS2에서는 62% 값을 보였다. 서해안에 조사된 전 정점의 평균은 55%로 동해안과 남해안에 비하

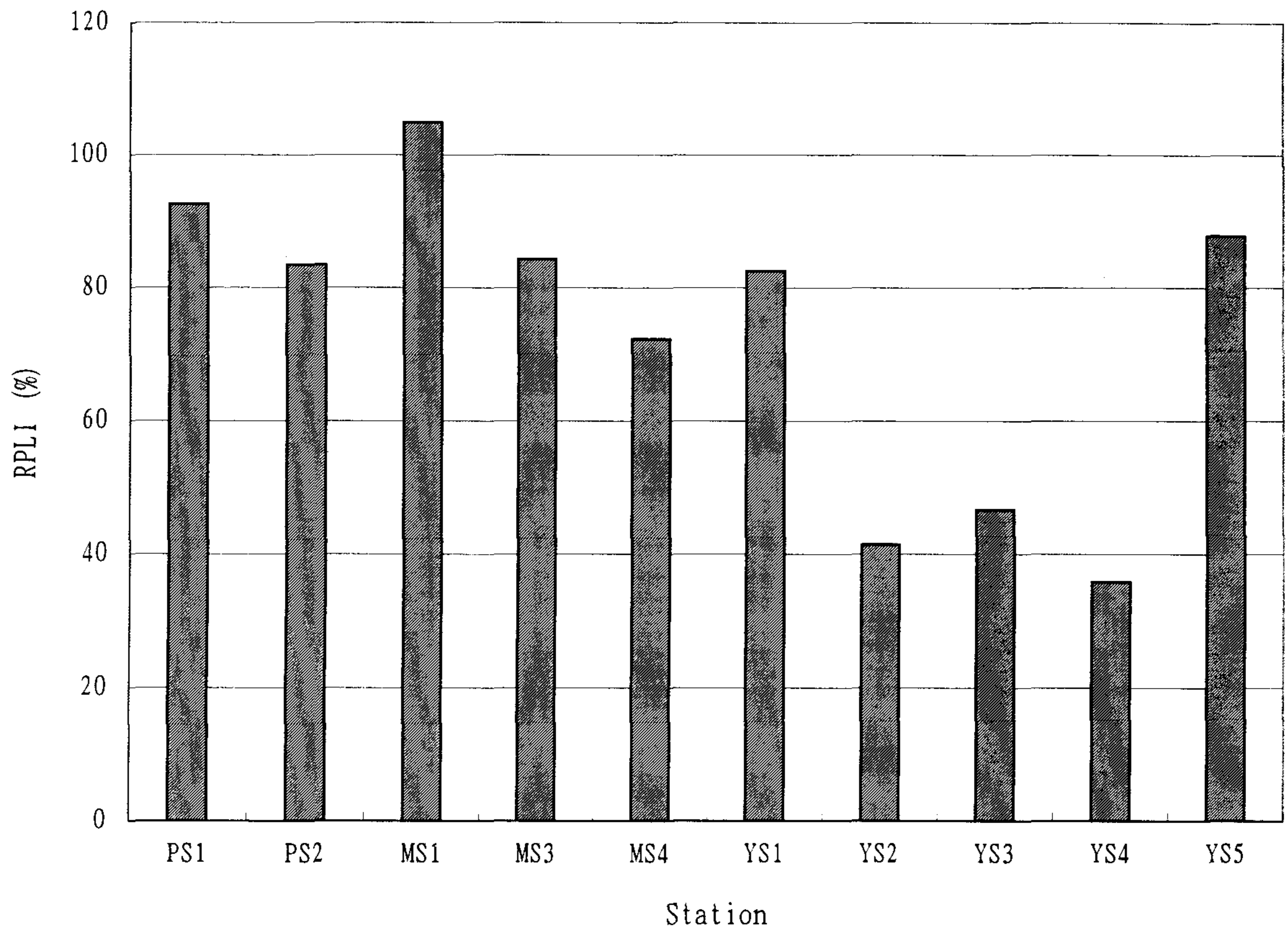


Fig. 32 Degree of imposex in *Thais clavigera* at the south coast of Korea (RPLI; relative penis length index, %).

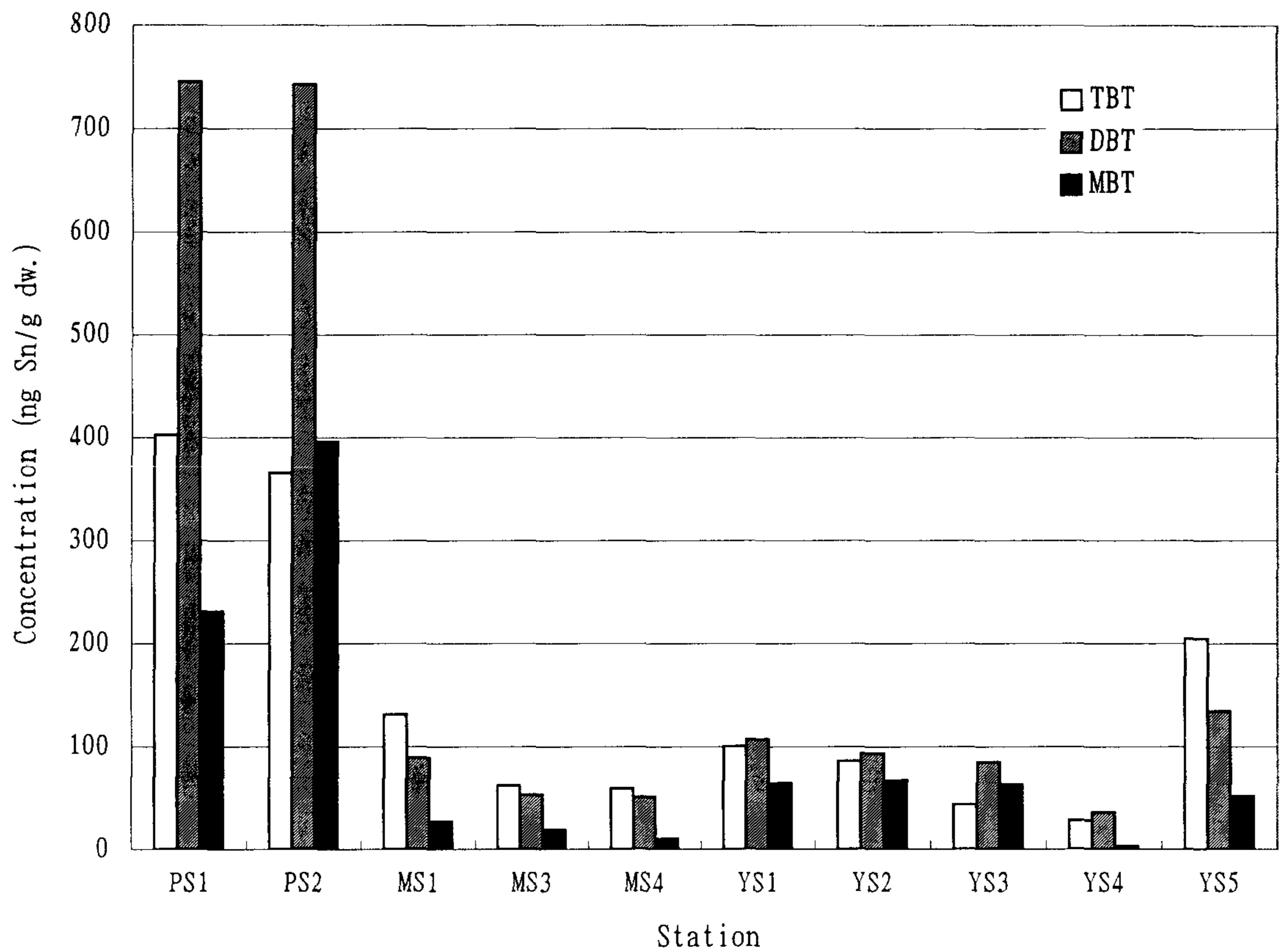


Fig. 33 Organotin concentrations in *Thais clavigera* at the south coast of Korea.

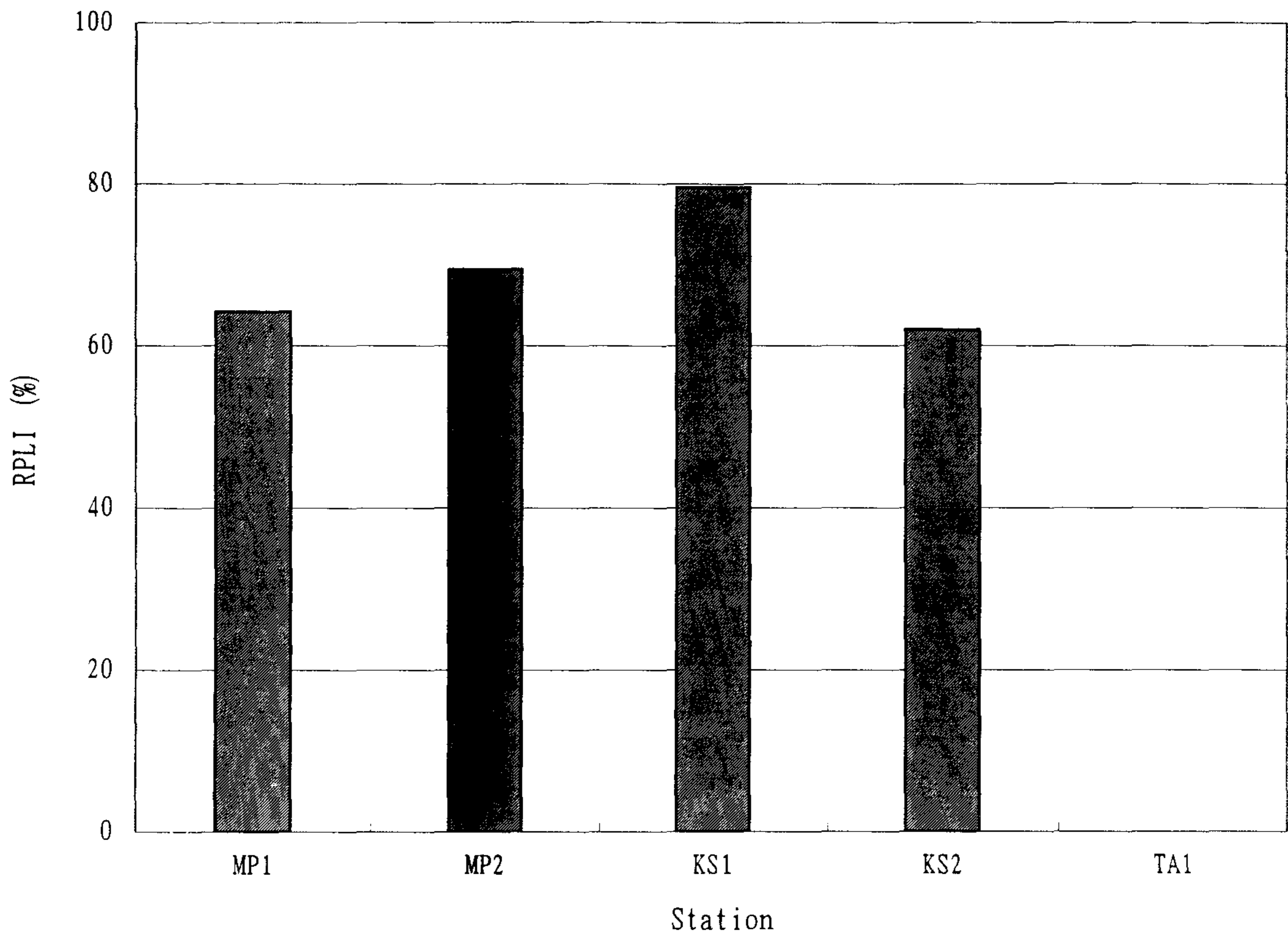


Fig. 34 Degree of imposex in *Thais clavigera* at the west coast of Korea (RPLI; relative penis length index, %).

여 15%이상의 낮은 값을 보였다.

서해안 대수리 체내의 TBT 농도는 24-336 ng/g의 범위를 보였다(Fig. 35). 서해안 이매패류에서 검출된 53-900 ng/g보다는 최대값에서 약 3배 가량 낮은 값이다. 또한 고등류에서 검출된 총 부틸주석의 농도중 TBT, DBT, MBT가 차지하는 비율은 각각 53%, 32%, 12%로써 동해안과 남해안의 값과 달리 TBT가 가장 큰 비중을 차지하고 있다. 대수리 체내의 부틸주석 농도중 TBT가 차지하는 비율이 다른 해역과 비교하여 높게 나타나는 것은 서해안 이매패류에서도 마찬가지이다. 두 생물 모두에게서 상대적으로 TBT 농도의 비율이 높다는 것은 해역에 따른 생물체의 TBT 대사가 일정하다고 가정할 때, 해수중의 TBT 분해율이 낮거나 분해되기전에 빠르게 생물체에 축적됨을 의미한다. 서해안의 목포, 군산, 태안, 인천 모두 해수의 탁도가 높은 해역이다. 해수중 TBT는 대부분 광분해의하여 DBT와 MBT로 점차 분해되는 점을 감안할 때 이들 해역에서의 TBT분해율은 상대적으로 낮을 수 있다. 한편 활발한 조석활동은 물을 빠르게 순환시켜 전반적인 TBT의 농도를 희석하여 감소시키게 되나 한편으로는 유입원인 항구로부터 수 km 떨어진 생물들에게 TBT가 DBT로 분해되기 이전에 빠르게 운반하는 역할을 수행할 수도 있다.

라. TBT와 임포섹스와의 관계

대수리와 두드럭고둥의 임포섹스와 체내의 TBT 농도간의 관계를 Fig. 36에 나타냈다. 위의 두 고등류는 50 ng/g 미만의 체내 TBT 농도에서도 임포섹스 현상을 보였다. 임포섹스는 체내 TBT 농도 범위 50-100 ng/g에서 급격하게 증가하다가 그 이상의 농도에서 완만한 곡선을 그리며 증가하는 양상을 보이고 있다. 자연로그함수로 가장 잘 회귀되는 체내 TBT 농도와 임포섹스간의 상관계수는 $r^2=0.53$ 으로 의미있는 값을 보였다.

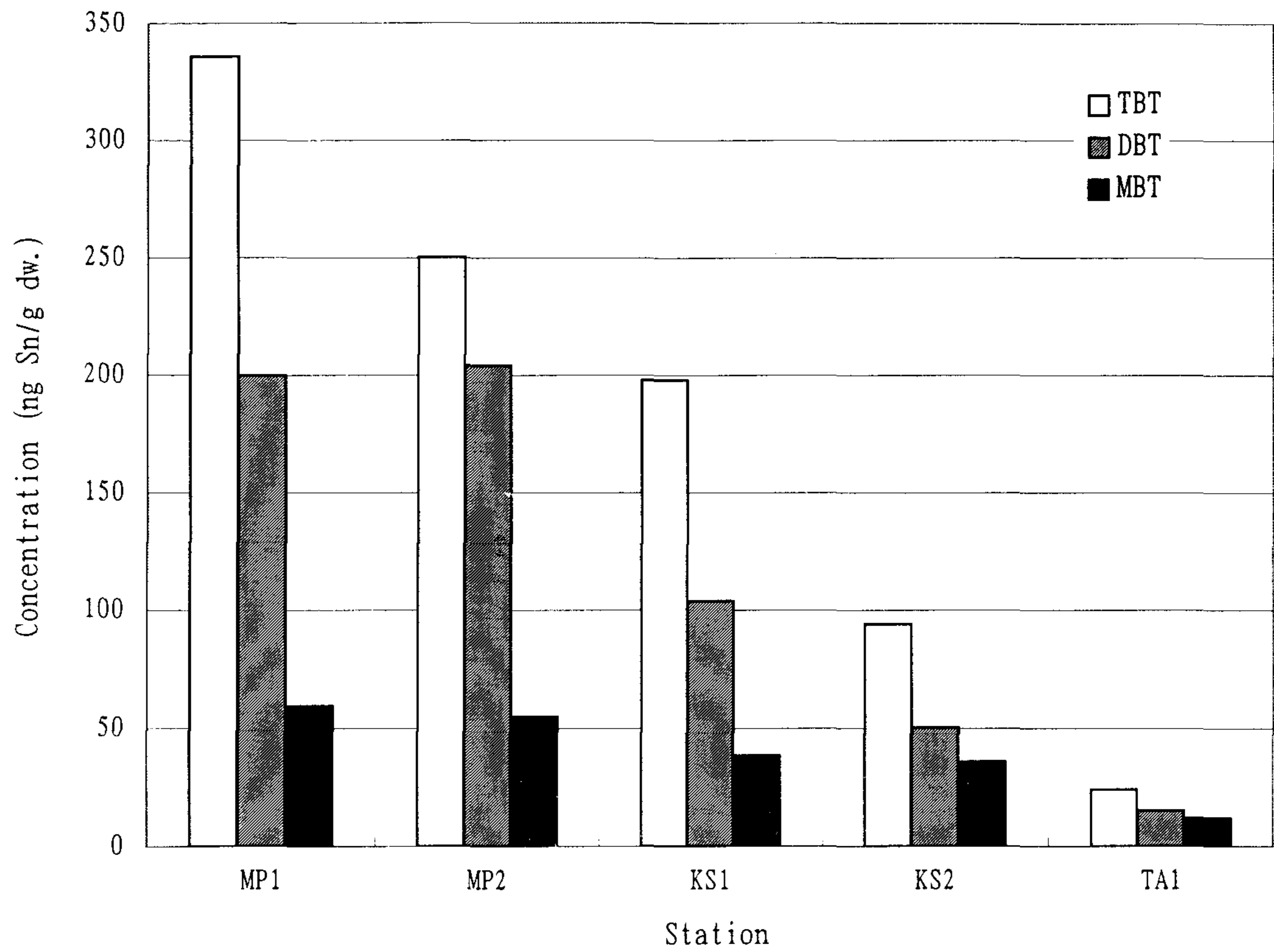


Fig. 35 Organotin concentrations in *Thais clavigera* at the west coast of Korea.

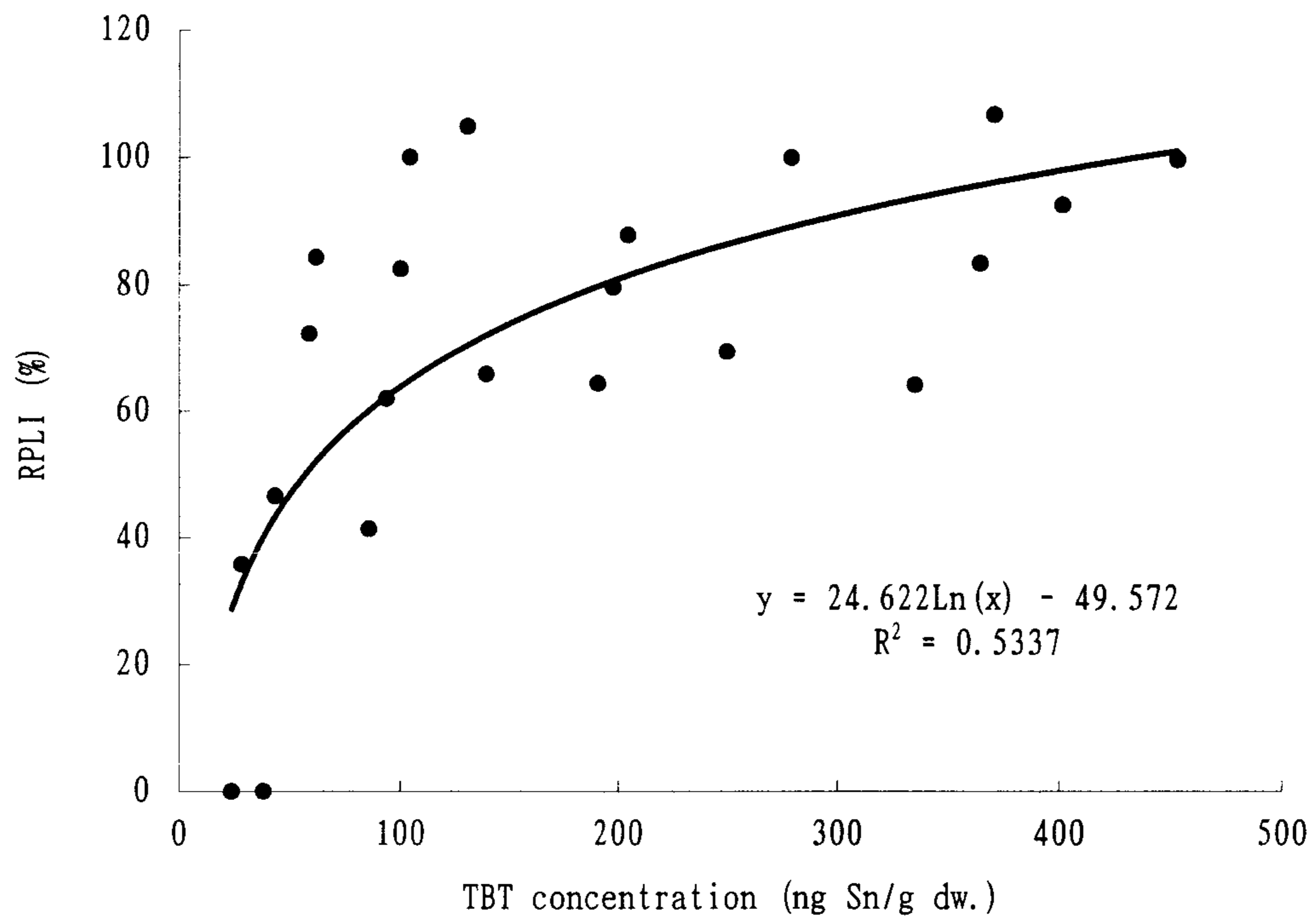


Fig. 36 Relationship between RPLI (relative penis length index,%) and TBT concentrations in *Thais clavigera*.

생물 또는 퇴적물 시료에 미량으로 존재하는 유기주석화합물을 분석하는 일은 많은 시간과 돈을 필요로한다. 그러므로 현장에서 일차적으로 확인이 가능한 고등류의 임포섹스를 화학분석 이전에 핵심 오염지역을 판별하는 도구로써 활용한다면 많은 시간과 노력을 줄일 수 있을 것이다.

여 백

제 3 절

결론 및 제언

여 백

제 3 절 결론 및 제언

본 조사를 통해 우리나라 전국 주요 항(포)구 주변 해역의 TBT 오염실태를 파악한 결과 이미 외국에서 보고된 바와같이 퇴적물과 생물체 모두에서 상당한 수준까지 진행되어 있음을 확인하였다. 퇴적물과 생물체 중의 TBT 농도는 모두 외국에서 보고된 농도 범위와 유사하였으나 일부 정점에서서는 심각할 정도로 높은 값을 보이고 있다.

TBT의 오염은 예상과 같이 선박 및 조선 활동과 밀접하게 관련되어 있음을 퇴적물 중의 TBT 농도 분포로부터 알 수 있다. 퇴적물 중의 TBT 농도 분포는 해역별로 큰 차이를 보이고 있다. 해역별 TBT 농도 분포 차이는 각 해역별 입출항 선박수와 조선 활동은 물론 해류와 조석과 같은 물리적 요인의 영향을 크게 받고 있다.

생물체 중의 TBT 농도역시 우리나라 전국 대부분의 해역이 TBT에의 해 영향을 받고 있음을 보여주고 있다. 독도에서도 검출한계 이상의 TBT 농도를 보이는 것은 선박의 통항이 이루어지는 해역은 어디든지 TBT 오염으로부터 격리되어 있지 않다는 것을 보여주고 있다. 퇴적물 중의 TBT 오염과 달리 생물에서 상당 수준의 TBT 농도가 검출되었을 뿐만아니라 고등류에서 확인된 전국적인 임포섹스 현상은 이들 수산생물에 대해 TBT가 영향을 미치고 있음을 말해주고 있다. 또한 이들 수산생물은 우리가 직접적으로 섭취하게되므로 인체의 영향에 대한 정밀한 조사가 요구되며, 검출된 농도를 바탕으로한 일일 섭취허용량에 대한 법제정 또한 고려해야 할 것이다.

우리나라 전국 주요 항(포)구에서 확인된 TBT의 오염실태는 TBT사용을 규제하기 위한 국내법의 수용과 장기적인 모니터링은 물론 주요 수산양식생물에 대한 영향을 평가하기 위한 연구가 필수적임을 말해주고 있다.

여 백

참 고 문 헌

여 백

참 고 문 헌

- 오재룡 등, 1995. 동아시아지역의 해양오염 관리기술 연구(I). 한국해양연구소 보고서, BSPN 00273-857-4. pp. 170.
- 이찬원 등, 1994. 마산만 준설에 따른 해양환경 종합 모니터링. 경남대학교 환경문제연구소 보고서, pp. 264.
- 해운항만청, 1992. 해운항만통계연보. pp. 460.
- Alzieu, C.J., J.P. Deltreil and M. Borel, 1986. Tin concentration in Arcachon Bay : effects on oyster shell abnormalities. *Mar. Pollut. Bull.* 17(11): 494-498.
- Amborse, P, 1994. Anti-fouling news. *Mar. Pollut. Bull.* 27:134.
- Anderson, C.D. and Dalley R., 1986. Use of organotin in antifouling paints. In: *Proceeding of the Oceans '86 Conference, Vol. 4, Organotin Symposium*, pp. 1108-1113.
- Bailey, S.K. and Davies, I.M., 1989. The effects of tributyltin on dogwhelks (*Nucella lapillus*) from Scottish coastal waters. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.* 69: 335-354.
- Bateley, G.E., C. Fuhua, C.K. Brochbank and K.J. Flegg, 1989. Accumulation of tributyltin by the Sydney rock oyster, *Saccostrea commercialis*. *Aust. J. Mar. Freshwater Res.* 40: 49-54.
- Beaumont, A.R. and Budd, M.D., 1984. High mortality of the larvae of the common mussel at low concentrations of tributyltin. *Mar. Poll. Bull.* 15 (11): 402-405.
- Benitez, J.C., Giudice, C.A. and Rascio, V.J., 1985. Bioactivity of antifouling paints based organotin toxicants. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 35A:

387-394.

- Bryan, G.W., Gibbs, P.E., Hummerstone, L.G. & Burt G.R., 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., Gibbs, P.E. and 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.
- Clavell, C., P.F. Seligman, and P.M. Stang, 1986. Automated analysis of organotin compounds : A method for monitoring butyltins in the marine environment. In: *Proceeding of the Oceans '86 Conference, Vol. 4, Organotin Symposium*, pp. 1152-1154.
- Dowson, P.H., Bubb, J.M. and Lester, J.N., 1993. A study of the partitioning and sorptive behavior of butyltins in the aquatic environment. *Appl. Organomet. Chem.* 7: 623 - 633.
- Dowson, P.H., J.M. Bubb and J.N. Laster, 1992. Organotin distribution in sediments and waters of selected east coast estuaries in the U.K. *Mar. Pollut. Bull.*, 24(10): 492-498.
- Evan, S.M., Hutton, A., Kendall, M.A. and Samosir, A.M., 1991. Recovery in populations of dogwhelks *Nucella lapillus* (L.) suffering from imposex. *Mar. Poll. Bull.* 22(7): 331-333.
- Gibbs, P.E. and Bryan, G.W., 1986. Reproductive failure in populations of the dog-welk, *Nucella lapillus*, caused by imposex induced by tributyltin from antifouling paints. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.* 66: 767-777.
- 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(12): 585-587.

Horiguchi, T., Shiraishi, H., Shimizu, M., Yamazaki, S. and Morita, M., 1994. Imposex and organotin compounds in *Thais clavigera* and *T. bronni* in Japan. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.* 74: 651-669.

Hwang, H.M., 1994. The study on the distribution of tributyltin in sediments, mussels, and oysters from Chinhae Bay, Korea. MS thesis, Hanyang University (in Korean).

Laughlin R.B., 1986b. Bioaccumulation of tributyltin : The link between environment and organism. In: *Proceeding of the Oceans '86 Conference, Vol. 4, Organotin Symposium*, pp. 1206-0209.

Lawler, I.A. and Aldrech, J.C., 1987. Sublethal effects of bis(tri-n-butyltin) oxide on *Crassostrea gigas* spat. *Mar. Poll. Bull.* 18(6): 274-278.

Lee, R.F., Valkirs, A.O. and Seligman, P.F. 1989. Importance of microalgae in biodegradation of tributyltin in estuarine waters. *Environ. Sci. Technol.* 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.

Maguire, R.J., Carey, J.H. and Hale, E.J., 1983. Degradation of the tri-n-butyltin species in water. *J. Agric. Food Chem.* 31: 1060-1065.

Mora, S.J.d., C. Stewart and D. Phillips, 1994. Source and rate of degradation of tri(n-butyl)tin in marine sediments near Auckland, New Zealand. *Mar. Pollut. Bull.*, 30(1): 50-57.

Page, D.S., (1989). An analytical method for butyltin species in shellfish.

- Mar. Pollut. Bull., 20(3): 129-133.
- Page, D.S. and J. Widdows, (1991). Temporal and spatial variation in levels of alkyltins in mussel tissues: a toxicological interpretations of field data. Mar. Environ. Res., 32: 113-129.
- Reader, S. and Pelletier, E. 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(10): 621-628.
- Seligman, P.E., Valkirs, A.O., Lee, R.F., 1986. Degradation of tributyltin in San Diego Bay, California, waters. Environ. Sci. Technol. 20: 1229-1235.
- Slooten, K.B. van and J. Tarradellas, 1994. Accumulation, depuration and growth effects of tributyltin in the freshwater bivalve *Dressena polymorpha* under field conditions. Environ. Toxicol. and Chem. 13(5):755-762.
- Stang, P.M., and Seligman, P.F., 1986. Distribution and fate of butyltin compounds in the sediment of San Diego Bay. In: Proceeding of the Oceans '86 Conference, Vol. 4, Organotin Symposium, pp. 1256-1261.
- 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 J. de Mora, 1992. Elevated tri(n-butyl)tin concentrations in shellfish and sediments from Suva Harbour, Fiji. Appl. Organomet. Chem. 6: 507-512.

- Ten Hallers-Tjabbes, C., Kemp, J.F. and Boon, J.P., 1994. Imposex in whelks (*Buccinum undatum*) from the Open North Sea : Relation to shipping traffic intensities. *Mar. Poll. Bull.* 28(5): 311-313.
- 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. pp. 284.
- Tolosa, I., Merlini, L., de Bertrand, N., Bayona, J.M. and Albaiges, J., 1992. Occurrence and fate of tributyltin and triphenyltin compounds in western Mediterranean Coastal Enclosures. *Environ. Technol. and Chem.* 11: 145-155.
- Valkirs, A.O., B. Davidson, L.L. Kear and R.L. Fransham, 1991. Long-term monitoring of tributyltin in San Diego Bay, California. *Mar. Environ. Res.* 32: 151-167.
- Wade, T.L., B. G.-Romero, and J.M. Brooks, 1988. Tributyltin concentration in bivalves from United States coastal estuaries. *Environ. Sci. Technol.* 22: 1488-1493.
- Waite, M.E., Waldock, M.J., Thain, J.E., Smith, D.J., Milton, S.M., 1991. Reductions in TBT concentrations in UK estuaries following legislation in 1986 and 1987. *Mar. Environ. Res.* 32: 89-111.
- Yonezawa, Y., Nakata, K., Miyakozawa, Y., Ochi, A., Kowata, T., Fukawa, H., Sato, Y., Masunaga, S., & Urushigawa, Y., 1993. Distributions of butyltins in the surface sediment of Ise Bay, Japan. *Environ. Toxicol. Chem.*, 12, 1175-1184.
- Zoulian, C. and A. Jensen, 1989. Accumulation of organic and inorganic tin in blue mussel, *Mytilus edulis*, under natural conditions. *Mar. Pollut. Bull.* 20:281-286.