

3. 광양만의 유기주석화합물 오염과 생물농축

심원준, 김남숙, 임운혁, 홍상희, 오재룡
한국해양연구원 환경기후연구본부

요 약

유기주석화합물은 선박방오도료에 살생물제로 쓰이는 독성이 강한 물질로서 내분비계장애물질의 일종으로 알려지고 있다. 광양만에서 유기주석화합물의 오염현황을 파악하고자 표층퇴적물 및 생물체 중의 농도를 정성 및 정량분석하였으며, 생물에 미치는 영향을 파악하고자 복족류의 임포섹스(암컷에서 수컷의 성기가 발현되는 현상)를 측정하였다. 표층퇴적물 및 생물체 체내에서 phenyltin은 일부 정점을 제외하고는 모두 검출한계 이하의 값을 보였으나, butyltin은 대부분의 정점에서 검출되었다. 표층퇴적물, 참굴, 대수리 체내의 tributyltin (TBT)의 농도는 각각 미검출-29 ng/g, 178-2458 ng/g, 47-236 ng/g 범위를 보였다. TBT 화합물의 공간적인 분포는 선박활동과 밀접한 관련이 있었으며, 항구가 위치한 여수 인근을 제외하고는 광양내만에서 상대적으로 높은 값을 보였다. 한편 대수리 중의 임포섹스는 11개 정점에서 모두 관찰되었으며, 상대성기길이 지수는 47.9-107.8%의 범위를 보였다.

서 론

유기주석화합물은 산업적으로 다양하게 이용되고 있는 유기금속화합물의 하나이다. 이들 화합물은 강한 독성으로 인하여 살생물제(biocide)로 널리사용 되어왔다. 그 중에서도 선박의 방오도료에 첨가제로 쓰인 트리부틸주석(TBT)은 해양의 비표적 생물에게 영향을 미치는 것이 밝혀지면서, 1980년대 부터 선진국에서는 부분적으로 사용을 규제하고 있는 실정이다. 이들 화합물은 해수중의 농도 수 ppb 수준에서 연체동물 유생의 성장을 억제할 뿐만 아니라, ppt 수준에서도 고등류에서 임포섹스(암컷에서 수컷의 성기가 발달하는 현상)를 일으키는 것으로 보고되어 있다. 국내에서는 TBT 화합물의 사용에 대한 규제가 소형선박에 대하여 2000년부터 단계적으로 시행되고있으나, 규제 이후에 국내 연안의 TBT 오염현황에 대해서는 밝혀진 바가 별로 없다. 본 논문에서는 특별관리 해역 관리모델 방안 연구의 일환으로 광양만에서 TBT 오염현황을 밝히고자 하였으며, 대수리(*Thais clavigera*)중의 임포섹스 정도를 조사하여 이들 화합물이 생물에 미치는 영향을 알아보하고자 하였다.

재료 및 방법

시료채취

표층퇴적물은 총 54개 정점에서 van Veen 그랩을 이용하여 채취하였으며, 채취된 퇴적물 시료중 약 표층 2 cm의 퇴적물을 분석에 이용하였다. 유기주석화합물의

분석은 54개 정점중 총 17개 주요정점에서 분석을 하였으며, 정점번호는 전체 54개 정점번호를 따라서 표기하였다(Fig. 1).

이때패류 시료는 2001년 9월과 11월에 걸쳐서 서식 위치에 따라 채집하였다(Fig. 1). 유기주석화합물 분석을 위한 참굴(*Crassostrea gigas*) 시료는 정점1-4, 6, 8, 12, 15, 16의 총 9개 정점에서 간조시에 연안의 암반해안에서 끌을 이용하여 각 정점에서 50마리 내외의 시료를 채취하였다. 대수리(*Thais clavigera*) 시료는 정점 5-15의 총 11개 정점에서 2001년 11월과 2002년 1월에 걸쳐 채집하였다(Fig. 1). 대수리는 간조시에 연안의 암반해안에서 편셋을 이용하여 채집하였으며, 한 정점에서 50마리 내외의 시료를 채집하였다. 채집된 생물시료는 현장에서 드라이아이스로 냉동시켜 실험실로 운반하였으며, 오염물질 분석이전까지 -20°C 냉동고에서 보관하였다.

유기주석 화합물 분석

생물조직의 유기주석화합물의 분석은 Shim (2000a)의 방법을 따랐으며, 정성·정량 분석하는 과정은 크게 다음의 5단계로 이루어졌다: 1) 시료의 산처리 (acid digestion), 2) 용매추출 (solvent extraction), 3) 유도체화 (derivatization), 4) 정제 (clean-up), 5) 기기분석 (instrumental analysis).

생물체의 육질부는 조직별로 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 tripropyltin ($0.8\mu\text{g}$ as chloride)을 넣은 후 50% (v/v) 염산을 10ml 넣어 30분간 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 $25\mu\text{l}$ 로 농축될 때까지 용매를 날려보낸 후 n-헥산 2ml를 넣어 용매를 치환한다. 여기에 2M propylmagnesium chloride를 $250\mu\text{l}$ 넣고 15초간 vortex로 섞어주고 20분간 방치한다. 0.4N 황산을 4ml 첨가하여 반응하지 않은 propylmagnesium chloride를 중성화시킨 후에 4000rpm에서 10분간 원심분리한 후 유기용매층을 4ml의 n-헥산을 사용하여 12g activated florisil column에 통과시킨다. 정제된 시료는 질소가스 아래에서 용량을 수 μl 정도로 농축시킨 후, 내부표준물질로 tetrabutyltin ($40\mu\text{g}$)을 넣고 GC-FPD (gas chromatograph - flame photometric detector)로 분석한다. GC-FPD의 운영조건 및 분석의 질관리(Quality assurance and quality control) 자료는 Shim (2000a)에 보고되어 있다.

퇴적물의 경우 동결건조된 퇴적물 5g을 취하였으며, 정제과정에서 activated florisil은 시료당 2 g을 사용한 것을 제외하고는 생물체의 분석과정과 동일한 과정 하에 분석하였다.

유기주석화합물 분석방법의 신뢰도는 일본 국립환경연구소 (NIES; National Institute for Environmental Studies)와 캐나다 National Research Council에서 공인된 표준물질(reference material; NIES-11 and PACS-1)의 분석을 통해 확인하였다. 모든 농도는 화합물간은 직접비교를 위해 건중량 당 주석원소의 농도(ng Sn/g dry weight)로 환산하여 표시하였다.

임포섹스 측정

대수리를 비슷한 크기로 20-30마리를 선정한다. 패각의 각장을 0.01mm 범위까지 썬 후, 패각을 부수 생물조직을 꺼낸다. 꺼낸 생물조직은 sperm ingesting gland의 유무로 암수를 구별한다. 암수구별에서 암컷으로 판명된 개체중 수컷의 성기가 발견된 것을 임포섹스가 발현된 개체로 판별한다. 성기가 발견되는 수컷과 암컷 모두에서 성기를 해부가위로 절단해 낸 후, 버니어캘리퍼스로 0.01mm 범위까지 길이를 썬 후 기록한다. 한 정점에서 조사된 암컷 중에서 수컷의 성기가 발현된 암컷의 백분율을 임포섹스 발현율로 계산한다. 각 정점간의 임포섹스 정도를 비교하기 위하여 다음의 식으로 상대성기길이지수(relative penis length index; RPLI)를 계산하였다.

$$RPL \text{ index } (\%) = (FMPL/MMPL) \times 100$$

where FMPL: Female Mean Penis Length

MMPL: Male Mean Penis Length

결과 및 토의

퇴적물 중의 유기주석화합물 오염현황

광양만 내외 총54개 정점에서 표층퇴적물을 채취하였으며, 그 중 주요 17개 정점에서 유기주석화합물을 분석하였다. 분석된 17개 정점중 14개 정점에서 butyltins(BTs) 화합물이 검출되었으며, phenyltins(PTs)은 모든 정점에서 검출한 계 이하의 값을 보였다. 표층퇴적물 중의 tributyltin(TBT) 및 TBT의 분해산물인 dibutyltin(DBT), monobutyltin(MBT)의 농도는 각각 미검출-29, 미검출-11, 미검출-34 ng/g의 범위를 보였으며, 3개 유기주석화합물의 총 농도는 미검출-74 ng/g의 범위를 보였다(Fig. 2). TBT의 경우 광양제철소 부근의 정점 12, 17 및 여수항 인근에 위치한 정점 42, 46에서 상대적으로 높은 값을 보였다. 반면 control 정점이라고 할 수 있는 정점 54에서는 3개 유기주석화합물이 모두 미검출 되었다. 섬진강 하구에 위치한 정점 22, 26 및 묘도 서쪽에 위치한 정점 5, 10번에서도 TBT와 DBT는 검출되지 않았으며, MBT만이 정점 22, 10번에서 낮은 농도로 검출되었다. 표층퇴적물 중의 전반적인 TBT 농도는 우리나라 남해안의 다른 반폐쇄성 만에 비

해서 상대적으로 낮은 값을 보였으나, 공간분포는 선박활동과 관련이 있는 것으로 사료된다.

세 종류의 화합물 중 총 BT농도에서 TBT, DBT, MBT가 차지하는 정도는 평균 32, 4, 64%로 MBT가 높은 비중을 차지하였다. 상대적으로 높은 MBT 비율은 새로운 TBT 유입량 보다 분해율이 높음을 시사한다. 광양만 표층퇴적물 중의 TBT 농도가 우리나라 다른 반폐쇄성만 표층퇴적물중의 TBT 농도와 비교할 경우 (Table 1), 주요 항만 또는 조선소가 위치한 포항, 울산, 옥포, 부산, 목포 및 인천 북항 해역보다는 현저히 낮은 농도를 보였으며, 환경보전해역인 가막만 수준의 TBT 농도를 보였다. 비교적 오염이 덜된 천수만 해역보다는 다소 높은 평균농도를 보였다. 광양만 내부에는 대규모 조선소 및 항구동의 선박 밀집 시설이 위치하고 있지 않으며, 다른 해역에 비해 소형어선의 활동이 제한되어 있어 TBT 오염은 상대적으로 낮은 것으로 사료된다.

이매패류 중의 유기주석화합물 오염현황

이매패류 중의 유기주석화합물은 여수반도 및 남해도의 연안 9개 정점에서 분석이 되었다. BTs의 경우 분석된 9개 정점 모두에서 검출되었으나, PTs의 경우는 모든 정점에서 검출한계 이하의 값을 보였다. 이매패류 중의 TBT, DBT, MBT 농도는 각각 178-2,458, 42-359, 14-122 ng/g의 범위를 보였다(Fig. 3). 이매패류 중의 TBT의 공간분포는 소형 어항이 위치한 정점 6에서 최고값(2,458 ng/g)을 보였으며, 소형 어항들이 위치한 광양만 북동쪽 연안에서 500 ng/g 이상의 상대적으로 높은 값을 보였으며, 나머지 정점에서는 333 ng/g 이하의 상대적으로 낮은 값을 보였으며, 광양만 바깥쪽에 위치한 정점 15, 16에서는 200 ng/g미만으로 가장 낮은 값을 보였다.

이매패류 체내 잔류 BT주석 화합물의 총 농도중 TBT, DBT, MBT가 차지하는 비중은 각각 74, 16, 10%로 퇴적물과는 다른 농도 비율을 보였다. 이는 TBT의 상대적으로 높은 친지성(lipophilicity)에 기인하는 것으로, 기존 연구에서(Shim *et al.*, 1998) 나타난 비율과 유사한 범위의 값을 보였다. 애매패류 중의 TBT 잔류농도는 우리나라 연안에서 보고된 수준에 해당하는 범위(nd-2,870 ng/g) (Shim, 2000)를 보였다. 이는 광양만 표층퇴적물 중의 TBT 농도와 비교하였을 경우는 상대적으로 높은 값으로, 퇴적물과 생물체 중에 TBT가 분배되는 특성의 차이에 의한 것으로 사료된다.

고동류 중의 유기주석화합물 오염 및 임포섹스

고동류 중 신복족목에 속하는 대수리(*Thais clavigera*)는 TBT 및 TPT에 노출되었을 때, 암컷의 고동에서 수컷의 성기가 발현되는 임포섹스(imposex) 현상이 나타난다(Shim *et al.*, 2000). 광양만 내외의 총 11개 정점에서 채집된 대수리 중의 TBT, DBT, MBT의 농도는 각각 47-236, 59-1,302, 38-1,179 ng/g 범위를 보였

다(Table 2). 대수리 체내의 TBT 농도의 공간분포는 국동항이 위치한 정점 13번에서 236 ng/g로 최대값을 보였으며, 총 BT 농도는 같은 정점에서 2,717 ng/g의 값을 보였다. 이매패류가 채집되지 않은 정점 13번을 제외할 경우, 총 BT 농도의 최대값은 굴 중의 총 BT 농도와 마찬가지로 정점 6번에서 검출되었다. 대수리는 이매패류에 비하여 TBT의 분해하는 능력이 높은 것으로 알려져 있으며(Shim *et al.*, 1998), 본조사에서 측정된 총부틸 주석 농도중 TBT, DBT, MBT의 비중도 23, 44, 32%로 TBT 농도가 70% 이상을 차지한 이매패류와는 큰 대조를 보였다.

대수리중의 임포섹스는 조사된 11개 정점 모두에서 관찰되었으며, 발현 빈도는 90-100%로 거의 모든 암컷에서 나타났다. 상대성기길이지수(RPLI)로 표현되는 대수리 암컷의 임포섹스의 발현정도는 47.9-107.9%의 범위를 보였다. 임포섹스 발현 정도의 공간의 적인 분포는 국동항이 위치한 정점 13번(102.3%)과 소형 어항이 위치한 정점 7번(107.9%)에서 각각 100%를 넘는 RPLI 값을 보였으며, 비교적 소형 선박의 활동이 많은 정점 5, 6번에서 80%넘는 값을 보였다. 그리고 여수항에서 상대적으로 가까운 거리에 위치한 정점 10, 11번에서는 모두 78%의 값을 보였으며, 나머지 정점 9, 12, 14번에서는 약 48 - 67% 범위의 중간값을 보이다가, 정점 15번에서 20.9%로 가장 낮은 값을 보였다. 한편 대수리의 암컷의 임포섹스 발현 정도와 TBT 농도간에는 양의 상관관계($r^2 = 0.6$, $p < 0.001$)를 보이고 있다.

참 고 문 헌

- Shim, W.J., J.R. Oh, S.H. Kahng, J.H. Shim and S.H. Lee, 1998. Tributyltin and triphenyltin residues in Pacific oyster (*Crassostrea gigas*) and rock shell (*Thais clavigera*) from the Chinhae Bay System, Korea. *J. Korean Soc. Oceanogr.*, 33(3): 90-99.
- Shim, W.J., J.R. Oh, S.H. Kahng, J.H. Shim and S.H. Lee, 1999. Horizontal distribution of butyltins in surface sediments from an enclosed bay, Korea. *Environ. Pollut.*, 106: 351-357.
- Shim, W.J. (2000) A study on the environmental contamination and toxicology of organotins in the marine environment of Korea. Ph.D thesis, Seoul National University, Seoul, 263 pp.
- Shim, W.J., S.H. Kahng, S.H. Hong, N.S. Kim, S.K. Kim and J.H. Shim, 2000. Imposex in rock shell, *Thais clavigera*, as evidence of organotin contamination along the coast of Korea. *Mar. Environ. Res.*, 49: 435-451

Table 1. Comparison of tributyltin concentration in surface sediments from coastal areas of Korea.

Location	TBT concentration (ng/g dw)		Reference
	Min - Max	Mean±SE	
Pohang Bay (<i>n</i> = 6)	15 - 2730	613±1057	Shim (2000)
Ulsan Bay (<i>n</i> = 10)	26 - 13300	1819±4055	"
Pusan (<i>n</i> = 11)	16 - 2360	355±683	"
Okpo Bay (<i>n</i> = 5)	495 - 11700	5379±4921	"
Kamak Bay (<i>n</i> = 10)	4 - 19	8±5	"
Mokpo area (<i>n</i> = 13)	33 - 342	55±96	"
Kunsan area (<i>n</i> = 10)	nd - 21	7±7	"
Chunsu Bay (<i>n</i> = 9)	nd - 4	0.4±1.3	"
Incheon North Harbor (<i>n</i> = 6)	16 - 375	86±142	"
Chinhae Bay (<i>n</i> = 60)	4 - 382	60±87	Shim <i>et al.</i> (1999)
Kwangyang Bay (<i>n</i> = 17)	nd - 29	10±9	This study

Table 2. Summary of imposex and butyltin concentrations in gastropod

Site No.	Number of samples	FMPL ^a (mm)	MMPL ^b (mm)	% Female of imposex	RPL index (%)	TBT (ng/g)	BTs ^c (ng/g)
5	25	9.95	12.26	100	81.2	111	710
6	30	12.37	13.44	100	92.0	143	1040
7	30	13.25	12.28	100	107.9	139	935
8	27	9.85	11.31	100	87.1	186	463
9	30	6.28	10.64	100	59.0	122	519
10	24	9.02	11.45	100	78.8	170	437
11	25	8.22	10.42	100	78.9	80	395
12	30	6.01	12.67	100	47.9	104	393
13	20	12.60	12.30	100	102.3	236	2717
14	20	5.82	8.71	100	66.8	56	271
15	27	2.16	10.34	90	20.9	47	144

^aFMPL: Female mean penis length

^bMMPL: Male mean penis length

^cSum of mono-, di- and tributyltin concentrations

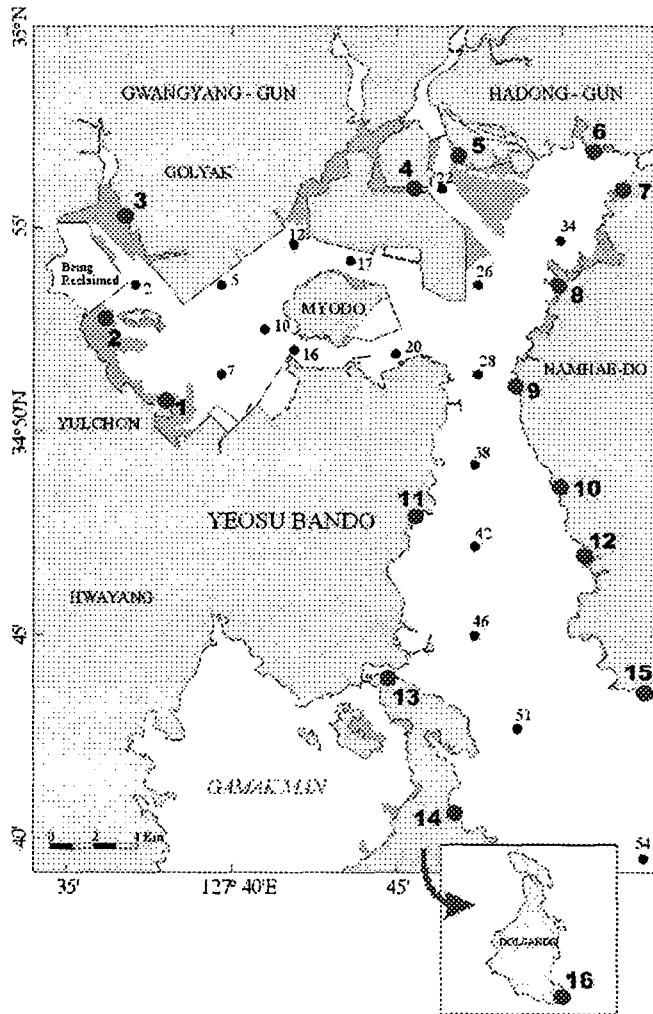


Fig. 1. Location map of surface sediment (small circle) and shellfish (large circle) sampling sites

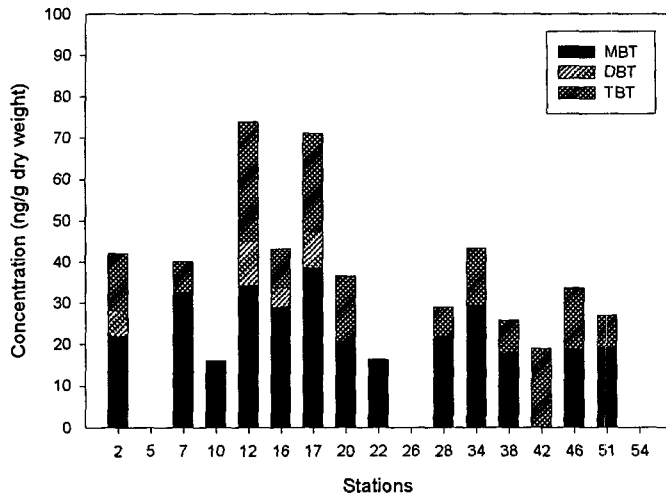


Fig. 2. Concentrations of butyltin compounds in surfaces sediments from Gwangyang Bay

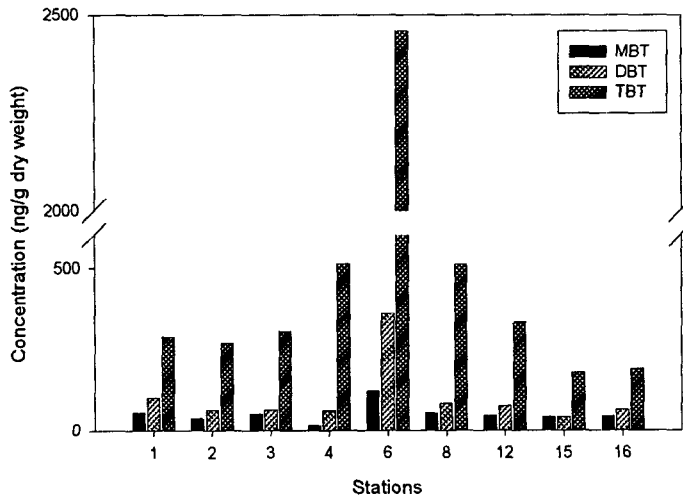


Fig. 3. Concentrations of butyltin compounds in oysters from Gwangyang Bay