

GC-FPD, GC-MS, GF-AAS를 이용한 갯벌 속의 유기주석화합물, 총 주석함량에 관한 연구

이성언 · 이동섭
삼육대학교 화학과

Determination of Organotin compounds, total tin with GF-AAS, GC-FPD and GC-MS

Sung Eon Lee and Dong Sup Lee

Department of Chemistry, Sahmyook University
Chyng Ryang POB 118, Seoul 130-650, Korea

Organotin compounds, total tin and total organic carbon were determined in tidal flat. Organotin compounds extracted from tidal flat with 1.5M HCl/con-EtOH and Cryo-vacuum extraction method was identified and quantified by GC-FPD, GC-MS and GF-AAS. The determination of total tin was optimized for using palladium(8 mg/l)-magnesium nitrate(12 mg/l) as chemical modifier. Organotin compounds in tidal flat, sea water and oyster, total tin in tidal flat and TOC in tidal flat was investigated in tidal flat at winter. Organotin compounds in tidal flat were found to be in the range of 0.8-36 ng/g for monobutyltin chloride(MBTC), ND-7.2 ng/g for dibutyltin chloride(DBTC), 11.7-93.1 ng/g for tributyltin chloride(TBTC), ND-1.3 ng/g for monophenyltin chloride(MPhTC), ND-3.9 ng/g for diphenyltin chloride(DPhTC), ND-3.0 ng/g for triphenyltin chloride(TPhTC). Total tin was 0.3-3.0 μ g/g. TOC was 0.58-2.55%. Organotin compounds in sea water were found in the range of 3.6-8.7 ng/g for monobutyltin chloride(MBTC), 0.6-1.1 ng/g for dibutyltin chloride(DBTC), 3.1-13.1 ng/g for tributyltin chloride(TBTC), ND-0.1 ng/g for monophenyltin chloride(MPhTC), ND-1.8 ng/g for diphenyltin chloride(DPhTC), ND-1.9 ng/g for triphenyltin chloride(TPhTC). Organotin compounds in oyster were found in the range of 1.2-6.2 ng/g for monobutyltin chloride(MBTC), ND-12.8 ng/g for dibutyltin chloride(DBTC), 18.4-68.7 ng/g for tributyltin chloride(TBTC), Not detected for monophenyltin chloride (MPhTC), ND-0.3 ng/g for diphenyltin chloride (DPhTC), ND-8.7 ng/g for triphenyltin chloride (TPhTC). The detection limits for monobutyltin chloride(MBTC), dibutyltin chloride(DBTC), tributyltin chloride(TBTC), monophenyltin chloride (MPhTC), diphenyltin chloride(DPhTC), triphenyltin chloride (TPhTC), total tin were 0.87 ng/g, 0.65 ng/g, 0.50 ng/g, 0.27 ng/g, 0.90 ng/g, 0.20 ng/g, 0.91 μ g/g.

Key words : GC/FPD, GC-MS, AAS, MBT, DBT, TBT, MPhT, DPhT, TPhT, Total tin, TOC, Sea Water, Oyster, Tidal flat

1. 서 론

최근 들어 갯벌의 매립이 심각해지는 가운데 많은 사람들이 갯벌의 생태에 대하여 관심이 고조되고 있다. 갯벌이란 말 그대로 갯가의 넓고 평평하게 생긴 땅이다. 그러나 일반적으로 조류로 운반되는 미사나 점토 등의 미세 입자가 파랑의 작용을

적게 받는, 즉 파도가 잔잔한 해안에 오랫동안 쌓여 생기는 평탄한 지형을 말한다. 이러한 지역은 만조 때에는 물 속에 잠기나 간조 때에는 공기 중에 노출되는 것이 특징이며 퇴적물이 운반되어 점점 위로 쌓이게 된다. 따라서 오랜 시간이 경과하면서 그 지면도 높아지면서 형성되는 것이다. 갯벌은 파랑 에너지의 세기에 의해 모래나 펄로 바닥이 구성되기 때문에 퇴적 상에 따라 모래갯벌, 펄갯벌,

모래펄갯벌로 나뉜다. 또 이 가운데 어느 유형에도 속하지 않는 갯벌이 있고 그 중간 형태인 곳도 있다. 그밖에 지형적 특징에 따라 하구역의 갯벌을 따로 생각할 수 있다. 이 갯벌의 유형에 따라서 각각 다른 다양한 생태계를 구성하고 있다. 본 실험에서는 펄갯벌, 모래갯벌, 모래펄갯벌을 채취하였다. 예로부터 우리나라의 갯벌은 중요한 어업의 장을 제공해 왔으며 주변 연안 해역을 깨끗하게 지켜정화시켜주는 역할하고 철새의 생활 장소로서의 역할을 담당하는 것으로 알려지고 있다. 이러한 갯벌의 역할에도 불구하고 1980년대에 들어서면서부터 서해안 개발이라는 명분아래 많은 갯벌들이 매립이 되었고 현재 매립이 진행되고 있다. 또한 갯벌의 파괴는 매립에 그치지 않고 갯벌의 생태계의 파괴로 이어지고 있다. 생태계의 파괴는 오염에 기인한 것인데 바닷물을 오염시키는 물질에는 생물의 대사 과정에서 필요한 각종 영양염류를 비롯하여 유기물 찌꺼기, 유해화학물질 등 그 종류가 많으며 대부분 처리되지 않은 채로 하천을 경유하여 인근 해역으로 유입이 되어 오염시키고 있다. 최근에는 유기주석화합물에 의한 연안의 오염이 속속 밝혀짐에^{1,2)} 따라 갯벌에도 그 영향이 상당히 미쳤으리라는 생각에 본 연구를 하게 되었다. 유기주석화합물 중 TBT(Tributyltin chloride)는 선박의 밑바닥에 해조류 등의 생물들이 달라붙지 못하게 페인트에 섞어 칠하는 방오제이다. 이 방오제가 생명체의 성을 바꾸는 역할 즉 임포섹스를 일으키는 주범으로 알려지고 있다.³⁾ 임포섹스를 일으키는 *Buccinum undatum*, *Nucella lapillus* 같은 생물들은 TBT(Tributyltin chloride)뿐 아니라 TPhT(Triphenyltin chloride)에도 상당히 민감하게 반응하는 것으로 알려지고 있다.⁴⁾ 이것들은 각각 Mono-, Di-, 로 분해하기 때문에 MBT(Monobutyltin chloride), DBT(Dibutyltin chloride), TBT(Tributyltin chloride), MPhTC(Monophenyltin chloride), DPhTC(Diphenyltin chloride), TPhTC(Triphenyltin chloride)의 여섯 가지를 분석하면 현재 독성을 갖고 있는 TBT와 TPhT의 총량을 알아 낼 수 있다. 본 연구의 목적은 갯벌, 바닷물, 굴 속의 유기주석화합물의 양을 조사하여 각각의 상관관계를 알아보고 유기주석화합물과 총 주석량, 유기주석화합물과 총

유기체 탄소량의 관계를 알아보고 이 결과로부터 갯벌의 오염에 대해서 알고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 기구

기체크로마토그래피는 Hewlett Packard 5890II Gas Chromatography(GC)를 사용하였다. 컬럼은 fused silica capillary column(Ultra-1, 25m, 0.32mm, i.d., film thickness 0.52 μ m), 검출기는 flame photometry detector를 사용하였으며 610 nm cut-off interference filter를 장착하였다. 검출기의 온도는 250°C를 유지하였다. 주입구의 온도는 220°C를 유지하였으며 이때 헬륨의 속도는 2 ml/min을 유지하였으며 slitless mode를 사용하였다. GC-MS의 기종은 Hewlett Packard 5890II Gas Chromatography with 5970 series mass selective detector를 사용하였다. 컬럼은 fused silica capillary column(Ultra-1, 25 m, 0.2 mm, i.d., film thickness 0.11 μ m)를 사용하였다. 총 주석량 검출을 위한 원자흡광분광광도계는 Perkin-Elmer 2380을 사용하였으며 램프는 EDL system 2를 사용하였으며 흑연원자로의 기종은 HGA-500을 사용하였다. 총 유기체탄소를 측정하기 위한 기종은 Blue Electric Furnace Model No. M15A를 사용하였다. 마이크로파 분해를 위하여 사용한 기기는 Imaging Products International INC. sonic 300 V/T를 pH-meter는 Cyberscan pH 500-Eutech Cybernetics Pte Ltd를 사용하였다. 그리고 모든 물은 2차 증류수를 nanopure로 통과시켜 18 M Ω 이하의 물을 사용하였다.

2.2. 시약

Dibutyltindichloride(DBTC), tributyltinchloride(TBTC) monophenyltin trichloride, diphenyltinchloride, triphenyltinchloride 과 palladium powder는 Aldrich Chemical, Inc사에서 Monobutyltin trichloride(95%)는 Johnson Matthey Alfa Products,

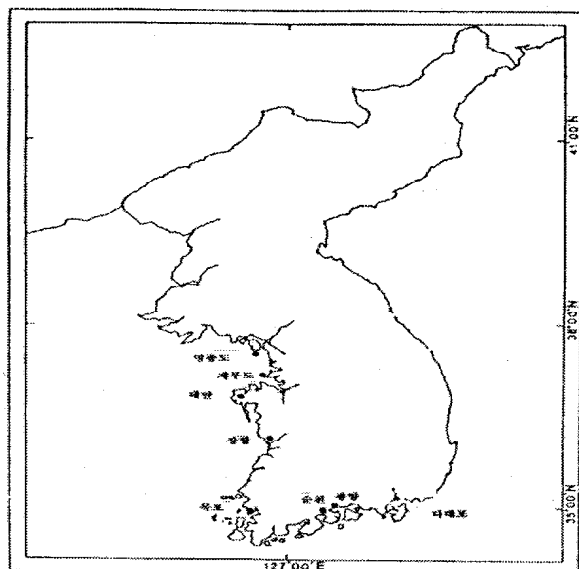


Fig. 1. The location of sampling station in Korea.

Hexane(97%), 염산(37%), 질산(65%), 에탄올(99.8%), 아세트산(100%) 와 magnesium nitrate hexahydrate(99%)는 Merck. Tropolone(98%)은 TCI, sodium hydroxide(GR), Calcium chloride(GR)은 Ducksan. Sodium tetraethylborate(98%)는 Strem Chemicals사에서 구입하였다. 모든 저장용액은 매달 메탄올에 녹여 1000 ppm으로 제조하여 100 ml 바이알 속에 4°C 암실에서 보관하였으며 실험을 하기 위한 용액은 매일 저장용액으로부터 제조하였다. 모든 초사류는 10% 질산에서 24시간 보관 후 탈 이온수를 이용하여 행균 다음 건조기에서 밀려서 사용하였다.

2.3. 시료채취와 저장

시료를 채취한 지역은 Fig 1과 같다. 1999년 1월에 각 지역의 갯벌, 굴, 바닷물을 채취하였으며 모든 샘플은 -44°C 냉동고에서 보관하여 시료의 파괴를 막았다.

2.4. 실험과정

갯벌 : 샘플 1 g을 Fig 2같은 초사류에 넣는다. 여기에 conc-EtOH 10 ml, 1.5 M HCl 10 ml 와

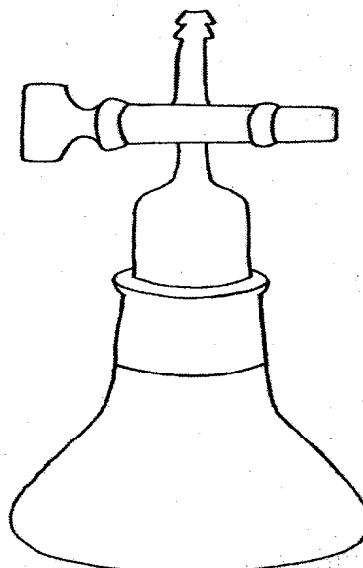


Fig. 2. Glassware for extraction.

4.43 g CaCl_2 를 넣고 3분 동안 초음파 추출을 실시한다. 이 조작 후 진공-냉각 추출방법을 실시한다. 이 방법은 샘플 주입구를 막은 다음 -200°C의 액체 질소에 담가 얼린다. 그리고 찬물을 사용하여 급속히 녹인다. 이 조작을 2회 반복 후 진탕기를 사용하여 70°C를 유지하면서 12시간 동안 진탕을 한다. 이 후 시험관속에 진탕이 끝난 액체를 넣은 다음 원심분리를 한다. 원심분리 후 위쪽의 용액을 분리한 다음 triethyltin chloride 80 ng(internal standard), sodium tetraethyl borate (excess), 3N sodium hydroxide (adjusted to pH=7), hexane (1 ml in 0.16% tropolone)를 넣는다. 이 액을 1시간 동안 교반시켜 준다. 교반 후 다시 원심분리를 시킨다. 이때 유기층의 용액을 분리한 다음 0.45 μm 밀균필터(Millipore, USA)를 사용하여 필터 한 다음 GC/FPD 와 GC/MS를 사용하여 정량 및 정성 분석을 한다. 본 실험에서의 추출을 위한 용액의 농도 및 조건은 각각을 구간별로 설정 최적조건을 찾아 낸 결과이다.

바닷물 : 붕규산 부피 플라스크(250 cm^3) 속에 바닷물(250 ml), hexane (1 ml in 0.16% tropolone), triethyltin chloride 80 ng(internal standard), 와 Sodium tetraethyl borate를 넣는다. 이 액을 1시간 동안 2,000 rpm으로 교반시켜 준다. 유기층을 분리

한 후 0.45 μm 멸균필터(Millipore, USA)를 사용하여 필터 한 다음 GC-FPD와 GC-MS를 이용하여 정성 및 정량분석을 한다.

굴 : 첫 번째 과정은 막자사발로 샘플 약 5 g (wet weight)을 간다. 이 중 1 g을 분취한 후 10 ml 바이알 속에 넣는다. 이 속에 7 ml deionized water 와 100 μl conc. HCl을 넣은 다음 30분 동안 교반을 한다. 교반 후 찌꺼기는 제거하고 용액을 분취한다. 두 번째 과정은 이 용액 7 ml, triethyltin chloride 80 ng(internal standard), sodium tetraethyl borate (excess), 3 N sodium hydroxide (약 pH=7로 조정), hexane (1 ml in 0.16% tropolone)를 넣고 다시 30분 동안 교반을 한다. 교반 후 원심분리를 시킨다. 이때 유기층의 용액을 분리한 다음 0.45 μm 멸균필터(Millipore, USA)를 사용하여 필터 한 다음 GC/FPD 와 GC/MS를 사용하여 정량 및 정성분석을 한다.

갯벌 속의 총 주석량 : 샘플 1 g, 9 M HNO₃ 20 ml을 Fig 2와 같은 초자류 속에 넣는다. 초음파 추출을 3분간 실시한 후 진공-냉각 추출을 실시한다. 이 후 12시간 동안 교반 한 후 이 액을 15분 동안 2500 rpm으로 원심분리를 시킨다. 위층 용액을 분리 후 0.45 μm 멸균필터(Millipore, USA)를 사용하여 필터한 다음 GF-AAS를 사용하여 분석한다.⁵⁾

갯벌 속의 총 유기체 탄소량 : 샘플 15 g을 10 5°C로 24시간 동안 말린 다음 400°C로 16시간 동안 굽는다. 이 후 처음과 니중의 무게의 차이를 이용하여 총 유기체 탄소량을 구한다.

Table 1. Condition of analysis of GC-FPD.

Kind	Conditions
Injection volume	1 μl
Coulmn	Ultra-1, 25m, 0.32mm, i.d., film thickness 0.52 μm)
Detector	FPD with 610nm cut-off interference filter
Injection mode	splitless
Injection temperature	220°C
Detector temperature	250°C
Oven temperature	60°C(0.5sec) 30.0°C/min
programing	300°C(3.0sec)
Carrier gas	2.5ml/sec

Table 2. Condition of analysis of GC-MS.

Organo compu nds	Injec trion port (°C)	Oven temp initial(°C(sec)) medium ramp final (°C/min)	ramp Temp (°C)	Detect or Temp (°C)	Solvent delay (sec)	MS start (sec)
MBTC	220	100(2:00) 30 250(2:00)	160(1:00) 30	260	3.6	2:00
DBTC	220	100(2:00) 30	250(0:00)	260	4.00	4:00
TBTC	220	120(7.00) 30	300(2:00)	260	8.7	8.7
MPhTC	220	120(4.00) 45 250(0.00)	200(0.00) 30	260	5.00	4.00
DPhTC	220	120(5.00) 30	250(0.00)	260	7.5	6.00
TPhTC	220	120(7.00) 30	300(2.00)	260	12.00	12.00

Table 3. Winter season samples temperature program of AAS.

Step	Temperature (°C)	Hold Time(sec)	Ramp Time(sec)
1	100	20	10
2	240	25	25
3	800	10	10
4	1500	10	15
5	2100	2	0
6	2300	3	1

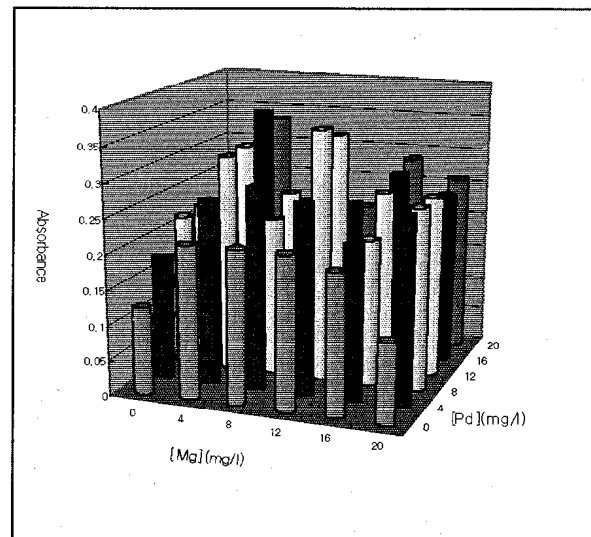


Fig. 3. Effect of modifier Pd-Mg.

3. 결과 및 고찰

3.1. 검정곡선과 검출한계

Table 1-3은 각각의 기기들의 분석 최적조건이다. 이 조건을 이용한 triethyltin, butyltin 화합물과 phenyltin 화합물의 검정곡선과 검출한계를 Table 4에 요약하여 놓았다. 유기주석화합물의 검정곡선은 0-10 ng/g까지, 주석의 검정곡선은 0-8 $\mu\text{g/g}$ 까지 직선성을 보여주고 있다. 모든 검정곡선은 각 농도 당 3회씩 측정하여 평균하였다. 샘플의 recovery test(1 $\mu\text{g/g}$)는 tributyltin chloride가 경우 86%를 나타내었다.

Table 4. Calibration curves and limit of detection for Organotin compounds in Sea water, Shellfish and Tidal flat.

Organotin compounds	slop	Intercept	LOD ^a ng Sn	Correlation Coefficient
MBTC	1109.0	-531.8	0.87	0.9876
DBTC	174.2	75.0	0.65	0.9943
TBTC	80.6	-49	0.50	0.9974
MPhTC	1140.0	-74.5	0.27	0.9774
DPhTC	243.0	-5.8	0.90	0.9928
TPhTC	205.5	-267.9	0.20	0.9983
Total tin	0.0798	0.02	0.91	0.9847

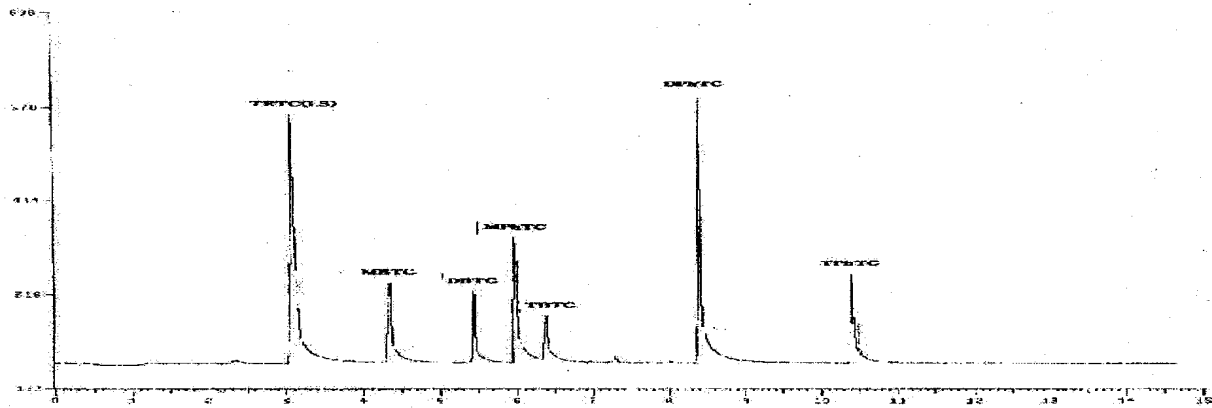


Fig. 4. A typical chromatogram of organotin compounds 1)TETC 2)MBTC 3)DBTC 4)MPhTC 5)TBTC 6)DPhTC 7)TPhTC.

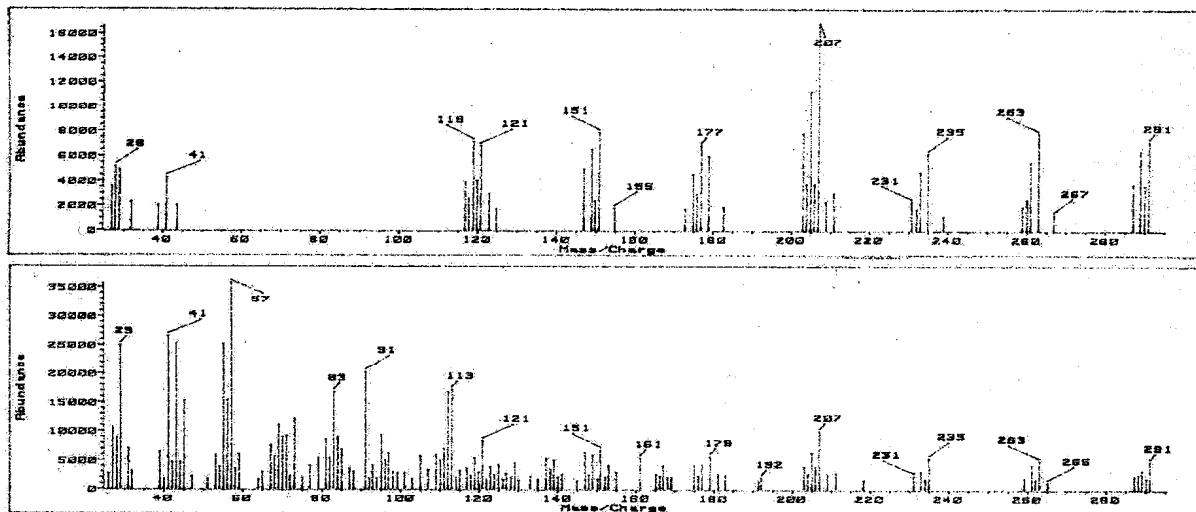


Fig. 5. Mass spectrum of TBT 1) up : standard and 2) down : extracted from tidal flat.

3.2. 1999년 겨울의 측정 결과

Table 5. Concentration of organotins in Tidal flat (ng/g), (-) : Not Detected.

Sample location	MBTC	DBTC	TBTC	MPhTC	DPhTC	TPhTC
Yongjong	0.8	7.1	93.1	0.2	1.4	3.0
Jaebu	0.5	4.1	15.6	-	-	1.4
Taeon	1.6	3.0	21.0	-	-	-
Janghang	0.3	-	11.7	0.3	-	-
Mokpo	2.4	7.2	46.2	-	0.6	1.9
Sunchon	0.8	1.4	45.9	1.3	3.9	-
Kwangyang	35.6	6.1	25.0	-	0.1	-
Dadaepo	0.5	3.0	15.1	-	0.2	-

Table 6. Concentration of total tin in Tidal flat ($\mu\text{g/g}$).

Sample location	Total tin
Yongjong	2.1
Jaebu	1.1
Taeon	0.6
Janghang	1.1
Mokpo	3
Sunchon	2.4
Kwangyang	2.6
Dadaepo	0.3

Table 7. Percentage of TOC in Tidal flat(%).

Sample location	TOC
Yongjong	2.51
Jaebu	0.94
Taeon	0.72
Janghang	0.88
Mokpo	2.55
Sunchon	2.21
Kwangyang	2.21
Dadaepo	0.58

Table 8. Concentration of organotin compounds in Sea water(ng/L), (-) : Not Detected.

Sample location	MBTC	DBTC	TBTC	MPhTC	DPhTC	TPhTC
Yongjong	3.6	-	4.3	0.1	0.5	-
Jaebu	5.7	0.6	11.3	-	-	-
Taeon	8.7	0.6	13.7	-	-	-
Janghang	5.3	2.8	5.9	-	-	-
Mokpo	4.0	-	3.1	-	0.6	1.9
Sunchon	4.2	0.5	5.8	-	-	-
Kwangyang	5.1	1.1	5.8	-	-	-
Dadaepo	4.9	0.9	12.0	-	1.8	1.8

Table 9. Concentration of organotin compounds in Oyster(ng/g), (-) : Not Detected, N.C. : Not Collected,

Sample location	MBTC	DBTC	TBTC	MPhTC	DPhTC	TPhTC
Yongjong	3.9	1.6	68.7	-	-	8.7
Jaebu	4.4	12.8	41.6	-	-	-
Taeon	1.9	-	18.4	-	-	-
Janghang	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
Mokpo	6.2	-	75.9	-	-	1.2
Sunchon	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
Kwangyang	2.5	-	36.1	-	-	-
Dadaepo	1.2	1.6	20.7	-	0.3	-

Table 10. Relation of Seawater, Oyster, and Tidal flat in winter(ng/g).

Sample location	Sea water	Tidal flat	Oyster
Yongjong	8.5	105.5	82.9
Jaebu	17.6	21.5	58.8
Taeon	23.0	25.6	20.3
Janghang	14.0	12.3	N.C
Mokpo	9.6	58.4	83.3
Sunchon	10.5	23.3	N.C
Kwangyang	12.0	66.8	38.6
Dadaepo	21.4	18.7	23.8

Table 11. Relation of organotin compounds and total tin in winter season Tidal flat.

Sample location	Organotin compound(ng/g)	Total tin(μ g/g)
Yongjong	105.5	2.1
Jaebu	21.5	1.1
Taeon	25.6	0.6
Janghang	12.3	1.1
Mokpo	58.4	3.0
Sunchon	23.3	2.4
Kwangyang	66.8	2.6
Dadaepo	18.7	0.3

Table 12. Relation of organotin compounds and total organic carbon in winter season tidal flat.

Sample location	TOC(%)	Organotin compounds (ng/g)
Yongjong	2.51	105.5
Jaebu	0.94	21.5
Taeon	0.72	25.6
Janghang	0.88	12.3
Mokpo	2.55	58.4
Sunchon	2.21	23.3
Kwangyang	2.21	66.8
Dadaepo	0.58	18.7

3.3. 각 결과의 비교

이번 실험을 통해서 현재 국내 연안에 유기주석화합물의 오염정도를 여름철과 겨울철 그리고 유기주석화합물과 총 주석량과의 관계 유기주석화합물과 총 유기체탄소의 관계 및 바닷물, 갯벌 굴의 상관관계를 알아보려고 하였다. 특히 유기주석화합물의 오염정도는 현재 외국에서 연구중인 임포섹스가 진행중인 생명체와 동일한 수치로 알려졌다. 특히 갯벌은 이들 생명체가 성장하는 장소이므로 이것에 대한 오염은 매우 심각한 문제가 아닐 수가 없다.

갯벌 중의 유기주석화합물의 검출 범위(Table 5)는 monobutyltin chloride(MBTC)가 0.8-36.0 ng/g, dibutyltin chloride(DBTC)는 ND(Not Detected)-7.2

ng/g, tributyltin chloride(TBTC)는 11.7-93.1 ng/g, monophenyltin chloride(MPhTC)는 ND-1.3 ng/g, diphenyltin chloride(DPhTC)는 ND-3.9 ng/g, triphenyltin chloride(TPhTC)는 ND-3.0 ng/g을 나타내었다. 총 주석량(Table 6)은 0.3-3.0 μ g/g을 나타내었고, 총 유기체 탄소 함량(Table 7)은 0.58-2.55%의 범위를 나타내었다. 바닷물의 유기주석화합물의 농도범위(Table 8)는 monobutyltin chloride(MBTC)는 3.6-8.7 ng/g, dibutyltin chloride(DBTC)는 0.6-1.1 ng/g, tributyltin chloride(TBTC)는 3.1-13.1 ng/g, monophenyltin chloride(MPhTC)는 ND-0.1 ng/g, diphenyltin chloride(DPhTC)는 ND-1.8 ng/g, triphenyltin chloride(TPhTC)는 ND-1.9 ng/g을 나타내었다. 굴 속에 유기주석화합물의 범위(Table 9)는 monobutyltin chloride(MBTC)는 1.2-6.2 ng/g, dibutyltin chloride(DBTC)는 ND-12.8 ng/g, tributyltin chloride(TBTC)는 18.4-68.7 ng/g, monophenyltin chloride(MPhTC)는 ND, diphenyltin chloride(DPhTC)는 ND-0.3 ng/g, triphenyltin chloride(TPhTC)는 ND-8.7 ng/g을 나타내었다.

이번 실험을 통하여 겨울철에 채집한 바닷물, 갯벌, 굴의 상관관계를 Table 10에서 보여주고 있다. 이 결과를 통하여 우리는 바닷물과 갯벌, 바닷물과 갯벌 속에서 자라는 굴과의 상관관계가 전혀 없음을 알 수가 있었다. 이유는 모든 유기주석화합물은 바닷물에서 비롯되나 이것을 받아들이는 갯벌의 종류에 따라 그것의 흡착능력이 다르다는 것을 보여주고 있다. 갯벌은 모래와 펄의 구성비율에 따라 여러 가지 종류로 나뉘는데 즉 모래성분이 많은 갯벌일수록 유기주석화합물의 흡착능력이 떨어지므로 농도의 감소의 원인임을 알 수가 있었다.

겨울철의 총 주석화합물 속의 유기주석화합물의 퍼센트는 3.01%(Table 11), 총 유기체탄소 중의 유기주석화합물의 퍼센트는 Table 12와 같았다.

참 고 문 헌

- 1) 윤지현, 이동섭, *J of KSEE*. 1995, 17(5), 421-430.
- 2) Hwa-Seon Choi, Ee-Yol Kwon and Dong-Sup

- Lee, *Bull Korean Chem. Soc*, **1993**, 14(2), 234-238.
- 3) M. J. C Harding, I. M. Davies, S. K. Bailey and G. K. Rodger, *Appl. Organometal. Chem*, **1999**, 13, 521-538.
- 4) I. Ide, E. P. Witten, J. Fischer, W. Kalbfus, A. Zellner, E. Stroben and B. Watermann, *Mar. Ecol. Prog Ser.*, **1997**, 15, 197-203.
- 5) P. Bermejo-Barrera, C. Barciela-Alonso, C. Gonzalez-Sixto, A. Bermejo-Barrera, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1997**, 357, 274-278.