

제주도 한림항내 표층퇴적물 중의 부틸주석화합물의 분포

감 상 규 · 김 현 정 · 허 철 구 · 최 영 찬 · 이 민 규*
제주대학교 해양과학부 · '부경대학교 화학공학부
(2003년 5월 26일 접수; 2003년 7월 18일 채택)

Distribution of Butyltin Compounds in Surface Sediments inside Hallim Harbor of Jeju Island, Korea

Sang-Kyu Kam, Hyun-Jeong Kim, Chul-Goo Hu, Young-Chan Choi and Min-Gyu Lee*
Faculty of Ocean Science, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea
*Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
(Manuscript received 26 May, 2003; accepted 18 July, 2003)

Butyltin compounds (BTs), namely tributyltin (TBT), dibutyltin (DBT) and monobutyltin (MBT), were measured in surface sediments collected in 2001 inside Hallim Harbor where a lot of shipping occurs as one of major harbors of Jeju Island, in order to evaluate their distribution. BTs were detected in surface sediments of all stations and their concentrations were comparable to those in surface sediments of other sites of domestic and foreign countries. The main species among BTs was MBT, although there was a little difference with a survey site. No correlations were obtained between organic matter or particles size of surface sediments and total BTs, indicating that these factors did not affect on the distribution of BTs. It was estimated that more complex factors including BTs loads and surrounding sedimentary environments, affected on the distribution of BTs. The high correlations between BTs indicated that DBT and MBT were mainly degraded from TBT based on antifouling paints of vessel etc. and other sources, such as DBT and MBT, could be ignored. The butyltin degradation indexes ($[DBT] + [MBT]/[TBT]$) were in the range of 1.5~3.3 (mean 2.5), indicating that the parent compound, TBT, were inflowed into the surface sediments a long years ago and degraded.

Key words : Butyltin compounds (BTs), Hallim Harbor, Surface sediment, Butyltin degradation indexes (BDI)

1. 서 론

유기주석화합물(organotin compounds)은 주석(Sn)에 1~4개의 유기 그룹이 결합된 화합물로서 유기 그룹의 종류와 수에 따라 다양한 성질을 나타내어 PVC 안정제, 산업용 촉매, 살충제, 살균제, 목재의 보존제 등으로 광범위하게 이용되고 있다.^{1~3)} 이 중 모노부틸주석(MBT, monobutyltin)과 디부틸주석(DBT, dibutyltin)은 PVC의 안정제, 실리콘, 폴리우레탄 발포제의 촉매 등으로⁴⁾ 테트라부틸주석(TeBT, tetrabutyltin)은 다른 부틸주석화합물의 원료물질로⁵⁾, 그리고 트리부틸주석(TBT, tributyltin)은 우수한 살충효과로 인하여 농약, 목재의 보존제 또는 방오도

료 중에 포함되어 선박 또는 해양구조물에서 생물 부착방지제로 사용되고 있다.⁶⁾ 즉, 해양환경에서 방오도로 중의 TBT는 수화에 의해 서서히 용출되어 생물의 부착을 억제한다. 선박의 밑면에 생물들이 부착하게 되면 선체표면이 거칠어져 자주 보수해 주어야 하고 선체표면이 0.01 mm 거칠어질 때마다 연료소모는 0.3~1%씩 증가하며, 대형선박의 경우 연료비가 선박운영비의 거의 50%까지 차지하므로 선박 밑면의 부착생물 문제는 여간 심각한 것이 아니다.⁷⁾ 또한 이전에 사용되었던 산화제1구리(Cu₂O)와 달리 용출시 오철이 발생하지 않아 항해를 감소시키지 않기 때문에, 연료 절감효과를 나타내는 경제적인 이유로 더욱 많이 사용되었다.⁸⁾

해양환경 중 방오도로로부터 수중으로 용출되어 나오는 TBT는 평^{9,10)} 및 미생물^{11,12)}에 의해 분해되

Corresponding Author : Sang-Kyu Kam, Faculty of Ocean Science, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea
Phone : +82-64-754-3444
E-mail : sakyukam@cheju.ac.kr

고 이의 강한 소수성 또는 친유성에 의해 부유물질, 퇴적물에 흡착되고 생물체내로 축적된다.¹³⁻¹⁶⁾ 생물체에 이 화합물이 축적이 되면 복족류에서 임포섹스 등 여러 가지 악영향을 유발하여¹⁵⁻¹⁹⁾ 생물부착 억제효과 이외에 생태계에 인위적인 변화를 초래하게 된다. 이에 세계 각국에서는 이미 TBT사용을 금지하거나 사용량을 제한하는 법규를 제정하여 환경오염에 적극 대처하고 있으며, 이러한 규제 때문에 이들 나라의 해수, 연안 퇴적물 및 생물체에서의 TBT농도가 현격히 감소하였다. 그러나 규제 후에도 수년간 퇴적층에 농축된 TBT의 재용출을 통해 해수 중 잔류농도는 계속 관측되었다.²⁰⁻²²⁾ 국내에서는 유해화학물질관리법에 수산화 트리알킬주석[Trialkyltin hydroxide]과 그 염류 및 그 중 하나를 0.1% 이상 함유한 혼합물질에 대하여 2002년 7월 환경부 고시로 제조·수입 또는 사용을 제한하는 취급제한 유독물로 지정하여 선박법과 어선법의 선박을 제외한 모든 선박 및 해양시설, 해양 구조물 또는 시설물, 어망, 어구의 방오도료용, 목재방부처리용 및 냉각수살균제용으로는 제조·수입 또는 사용을 규제하고 있다.²³⁾

유기주석화합물에 대한 수중 및 퇴적물에서의 분포 연구는 유기주석화합물의 거동과 생태독성학적 효과에 영향을 미치는 중요한 과정이다. 유기주석화합물은 퇴적물 또는 생물입자에 쉽게 흡착되어 퇴적되므로 일반적으로 해수에 비해 퇴적물에서 높은 농도를 보인다. 해수의 유기주석화합물의 농도는 조석주기와 측정시기에 따라 최고 수심 배까지 농도값이 변할 수 있으나²⁴⁾ 퇴적물 중의 유기주석화합물의 농도는 조석과 측정시기에 따라 변화가 적고 퇴적층에 따라 수주에서 수년간의 정보를 제공한다. 그러므로 한 해역의 오염의 정도를 파악하기 위해서는 상대적으로 보전적이면서 일시적이 아닌 종합적인 오염의 정도를 파악하는 퇴적물 중의 유기주석화합물의 농도를 조사하는 것이 바람직하다고 보고하고 있다.²⁵⁾

제주도는 한·난류가 교차되는 해역으로서 각종 어·패·조류의 산란장 및 생육장으로서 적합한 환경조건을 갖추고 있으나, 최근 인구의 도시 집중화, 산업화, 관광인구의 증가, 소비의 다양화와 다량화, 청정해상 물동량의 증가 및 각종 해안개발 등으로 제주연안 해양환경오염이 급속도로 증가하는 추세에 있다.²⁶⁾ 특히, 선박활동이 활발하게 이루어짐에 따라 유기주석화합물에 의한 환경오염의 징후가 나타나고 있는데, 최근에 조사한 바에 의하면 제주도 항내에서 유기주석화합물의 농도는 남해안 등에 비해 결코 낮지 않으며, 제주항과 성산포항의 경우 대

수리 등 신복족류에서 임포섹스 현상이 100%로 뚜렷하게 나타나고 있어^{15,16)}, 제주도 해양환경에서의 유기주석화합물에 대한 체계적인 연구가 필요하다.

본 연구는 청정해역으로 알려진 제주도 해역에서의 유기주석화합물에 대한 기초 연구의 일환으로 제주도 연안의 주요 항으로서 선박의 활동이 빈번하게 행해지고 있는 한림항내 표층 퇴적물 중의 부틸주석화합물(butyltin compounds, BTs)의 오염현황을 살펴 보고 국내의 타지역과의 비교, BTs의 분포와 퇴적물 중의 유기물 및 입도와의 상관성, 오염원 및 오염시기 등을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 연구지역 및 시료채취

연구지역은 제주도 서북쪽에 위치하고 있으며 연안항으로 연·근해어업의 중심지로서 난류성 어족의 회유로이며 월동장으로 각종 어류와 해조류가 풍부하고 지하해수의 용출 등 수산업이 발달하기에 좋은 여건을 가지고 있다. 항내 수면적 442,000 m²를 보유하고, 길게 뻗은 외항 방파제와 두 개의 내항 방파제로 이루어져 있으며, 내측의 수심은 4 m 정도이며 방파제 외측 부근은 10 m 정도이다. 항구 외해의 북서쪽은 수심이 20 m 정도로 조사해역 중 가장 깊고 서방파제 외측 부근은 수심 10-12 m 정도이다.²⁶⁾

한림항내 표층퇴적물 중의 BTs의 분포를 조사하기 위한 조사지점을 Fig. 1에 나타내었으며, 선박이 정박하고 있는 위치, 방파제 등 항구의 물리적인 환경과 퇴적환경을 고려하여 퇴적물의 조사지점을 선정하였으며, 시료채취는 2001년 6월, 9월, 12월 3회

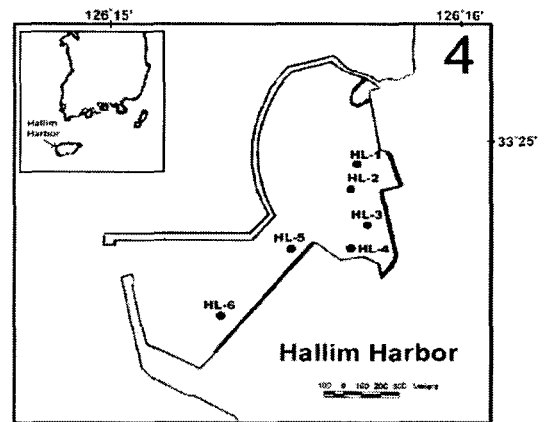


Fig. 1. Sampling sites of surface sediments inside Hallim Harbor of Jeju Island for the study of butyltin compounds (■ : mooring site).

에 걸쳐 행해졌다. 이들 퇴적물은 SCUBA diving에 의해 채취하였으며, 표층퇴적물은 6개 지점(HL-1~HL-6)에서 0~4 cm 깊이의 퇴적물을 채취하여 미리 세척한 wide mouth jar(내경 5 cm × 길이 6.5 cm)에 가하였다. 채취한 시료는 아이스박스에 넣어 실험실로 운반한 다음 분석 전까지 -70°C의 냉동고에 보관하였다.

2.2. BTs의 분석

퇴적물은 공기중에서 건조, 막자사발로 균질화시킨 5.00±0.01 g을 50 ml 유리 원심분리관에 취하고 여기에 surrogate standard로 tripenyltin(TPenT) chloride(KANTO Chem. Co., Japan, 95%) 0.1 µg은 넣은 후 1:1 염산을 10 ml 넣어 30분간 방치하였다. 방치가 끝나면 0.1% tropolone(Aldrich, 98%)이 함유된 methylene chloride(Fisher, HPLC급)를 20 ml 넣고, 진탕기(Chang Shin CS-K)로 3시간 동안 진탕한 다음 3000 rpm에서 15분간 원심분리 시키고 2 ml의 유기용매층을 15 ml 유리시험관에 옮겨 담고, 시험관의 추출액을 깨끗한 질소기체를 사용하여 약 25 µl 정도로 농축한 후 n-hexane(TEDIA, HPLC급) 2 ml를 넣어 용매를 치환하였다. 표준용액을 만들기 위해 MBT, DBT, TBT(Aldrich, MBT: 98%, DBT: 96%, TBT: 96%)의 일정용액을 비례로 혼합하여 n-hexane 2 ml에 일정량을 단계별로 첨가하였다.

퇴적물 시료 및 표준용액에 2 M hexylmagnesium bromide (HMB, Aldrich Chem. Co., USA) 250 µl를 넣고 15초간 vortex로 섞어주고 20분간 방치한 후 0.4 N 황산을 4 ml 첨가하여 반응하지 않은 HMB를 분해시킨 후 3000 rpm에서 15분간 원심분리 하였다. 상등액(유기용매층)을 일회용 파스츄어 피펫을 이용하여 5 ml n-hexane으로 미리 세척한 2 g activated florisil column을 통과시켜 유리 vial에 받았다. Florisil column에 n-hexane 6 ml를 통과시켜 같은 vial에 받았다. 고속감압농축기(Turbo Vap[®] 500)를 이용하여 1 ml로 농축시킨 후 GC internal standard로서 tetrabutyltin(TeBT, Aldrich 93%)를 넣어 GC-FPD로 분석하였으며, 분석조건은 Table 1과 같다.

검량선 표준용액은 퇴적물 시료 분석시마다 실시하였고, BTs 농도와 면적간의 결정계수(r^2)는 모두 0.99 이상이었다. 전처리를 포함한 전 분석과정에서 발생하는 오차를 보정하기 위해 시료에 가해지는 surrogate standard인 TPenT의 회수율(mean±S.D.)은 76±7%로 나타났고, 이를 모든 시료에 적용하여 보정하였다. 그리고 동일한 퇴적물 시료 7개에 대해 표준용액을 첨가하여 분석한 농도에 대한 표준편차

와 자유도(6) 및 99% 신뢰수준의 계수 t값(3.14)을 곱하여 구한 검출한계(method detection limit, MDL)은 TBT, DBT 및 MBT에 대해 각각 0.5 ng Sn/g, 0.5 ng Sn/g, 1.5 ng Sn/g 이었다. MBT는 다른 부틸주석화합물에 비해 검출한계가 높는데 이는 MBT가 소수성의 유기사슬과 함께 주석원소가 극성을 띠고 있어 가스크로마토 그래프상에서 상대적으로 반응이 낮고 추출시의 편차가 크기 때문이다.^{27,28)}

BTs의 농도는 이들 화합물의 직접적인 비교를 위해 ng Sn/g dw(dry weight)로 나타내었다.

2.3. 유기탄소의 측정

퇴적물 중 유기탄소 함량은 건조, 균질화된 시료 약 1 g을 50 ml 원심분리관에 넣은 후 1N 염산 5 ml을 주의 깊게 첨가하여, 초음파 발생장치 등을 이용해 잘 혼합시키면서 탄산염을 제거하였다. 이를 3~4시간 정도를 방치해 두었다가 재차 6N 염산을 수방울 가하여 잔류하는 탄산염을 제거한 후, 3000 rpm에서 원심분리 시키고 상등액을 버린 후 3 ml의 순수를 첨가하여 잘 혼합시켜 원심분리하여 상등액을 버리는 과정을 3회 반복 행하고, 110°C에서 건조

Table 1. GC/FPD operating condition for analysis of butyltin compounds

Instrument: Hewlett-Packard HP 5890 Series II	
Detector: Flame photometric detector(FPD)	
<u>Instrumental Setting</u>	
Detector temp.	250 °C
Injector temp.	225 °C
Carrier gas	He
Detector flow rate	100 cm ³ /min for air 170 cm ³ /min for H ₂
<u>Temperature Program</u>	
Initial temp.	50 °C
Initial time	3 min
Ramp rate	30 °C/min
Final temp.	200 °C
Final time	5 min
<u>Column : Supelco SPB^{1M}-1</u>	
Material	fused silica capillary tubing
Length	30 m
Internal diameter	0.25 mm
Stationary phase	SFB-1
Film thickness	0.25 µm

하였다. 건조한 시료를 막자사발을 이용하여 균질화 시킨 후 시료 약 20 mg을 CHN분석기(Leco Model CHN-900)를 이용하여 측정하였다.

2.4. 입도분석

퇴적물의 입도는 Ingram의 분석법²⁹⁾에 따라 염산(10%)과 과산화수소(15%)를 첨가하여 탄산염과 유기물을 제거한 후 습식체질법으로서 4φ(63 μm)표준체를 이용하여 시료를 4φ(63 μm)보다 조립한 시료와 세립한 니질(mud)시료로 분리하였다. 조립한 시료를 건조시켜 건식체질법으로서 1φ(2 mm)표준체를 이용하여 1φ(2 mm)보다 큰 입자는 역질(gravel)시료로 하고, 1~4φ의 입자에 대해서는 사질(sand)시료로 분리하였다. 즉, 2 mm보다 큰 입자를 역질(gravel), 0.063 mm~2 mm 입자를 사질(sand), 0.063 mm보다 작은 입자를 니질(mud)로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. BTs의 분포

제주도의 서북쪽에 위치하고 있는 한림항내에서 채취한 6개 지점(HL-1~HL-6)의 표층퇴적물 모두에서 BTs가 검출되었으며(Table 2 및 Fig. 2), 검출된 TBT, DBT, MBT 및 총 BTs의 평균농도범위(평균±표준편차)는 각각 41~309 ng/g (98±100 ng/g), 32~175 ng/g(71±69 ng/g), 61~275 ng/g(124±77 ng/g), 164~758 ng/g(294±229 ng/g)이었다.

본 조사지역의 표층퇴적물 중 BTs의 농도를 국내의 다른 조사지역 및 국외 지역에서의 농도와 비교하였다(Table 3). 국내의 타 지역과 비교하여 보면 저자 등이 보고한 1998년도의 제주도 성산항내¹⁵⁾

및 제주항내¹⁶⁾ 보다 제주항의 DBT를 제외하고 높은 농도를, 1995년도의 진해만³⁰⁾보다 TBT가 높은 농도를, 1995년도 조선소가 위치하고 있는 옥포만³¹⁾보다 TBT 농도는 매우 낮으나 MBT는 높은 농도를, 1996년도의 마산만³²⁾ 및 광양만내³³⁾보다는 높은 농도분포를 보임을 알 수 있었다. 외국의 경우와 비교하면 1996~1997년도의 프랑스의 Arcachon 항³⁴⁾, 1997~1998년도의 독일 북부 및 발틱해 마리아나³⁵⁾, 1992년도의 스페인 남서부의 Cadiz 연안³⁶⁾, 1995~2000년도의 지중해 북동부 및 동남부 연안³⁷⁾에서 보다는 낮은 농도로, 1986~1991년도의 미국의 San Pedro 만³⁸⁾에서 보다는 높은 농도로, 1997년도의 그린랜드의 중서부(Nuuk) 지역³⁹⁾보다는 TBT 농도는

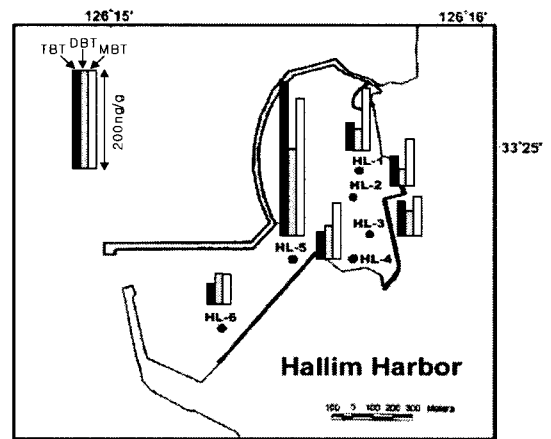


Fig. 2. Distribution of butyltin compounds in surface sediments inside Hallim Harbor.

Table 2. Results of butyltins analysis of surface sediments collected inside Hallim Harbor

Sites	TBT(ng Sn/g dw)		DBT(ng Sn/g dw)		MBT(ng Sn/g dw)		Σ BTs ^a (ng Sn/g w)	
	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean
HL-1	42-62	54	31-50	42	97-147	125	185-240	221
HL-2	47-71	61	25-37	32	69-117	92	177-199	186
HL-3	39-99	68	26-64	50	60-97	78	125-260	196
HL-4	46-62	55	58-70	66	107-122	113	223-248	234
HL-5	244-368	309	169-180	175	215-311	275	639-841	758
HL-6	31-52	41	52-70	62	54-65	61	148-176	164
Range (mean±SD) ^b	31-368 (98±100)	41-309 (98±104)	25-180 (71±50)	32-175 (71±69)	54-311 (124±76)	61-275 (124±77)	125-841 (294±220)	164-758 (294±229)
Composition(%) ^c range(mean±SD)	24-41 (30±7)		17-38 (25±8)		36-57 (45±8)		100	

^a Σ BTs, TBT+DBT+MBT; ^b SD, standard deviation; ^c Composition(%), [TBT (or DBT, MBT)/Σ BTs] x 100

제주도 한림항내 표층퇴적물 중의 부틸주석화합물의 분포

Table 3. Comparison of butyltin concentrations (ng/g dw) in surface sediments of this study with those in other domestic and foreign countries

Location	Year	TBT	DBT	MBT	Refs.
Inside Hallim Harbor, Jeju Island, Korea	2001	41~309 (98) ^a	32~175 (71)	61~275 (124)	This study
Inside Songsan Harbor, Jeju Island, Korea	1998	7~245 (61)	2~34 (8)	N.D. ^b	15
Inside Jeju Harbor, Jeju Island, Korea	1998	19~152 (67)	29~251 (108)	6~57 (24)	16
Chinhae Bay System, Korea	1995	4~382 (60)	10~573 (77)	40~740 (121)	30
Okpo Bay, Korea	1995	5~2,650 (483)	N.D.~307 (76)	N.D.~309 (74)	31
Masan Bay, Korea	1996	N.D.~233 (66)	N.D.~197 (36)	N.D.~684 (68)	32
Kwangyang Bay, Korea	1996	N.D.~8.5 (3.5)	N.D.~1.5 (0.1)	N.D.	33
Arcachon Harbor, France	1996-1997	8,150	3,980	4,025	34
German North and Baltic Sea Marinas	1997-1998	73~15,130	20~10,780	6~815	35
Cadiz Coast, south-west Spain	1992	250~14,150	73~1,200	27~350	36
Mediterranean north-eastern coast, Spain	1995-2000	124~18,722	92~6,860	7~1,674	37
San Pedro Bay, USA	1986-1991	10	10	5	38
Nuuk, Greenland	1997	417	20	<2	39

^a (): average conc.; ^b N.D.: not detected

낮으나 DBT, MBT는 높은 농도로 분포하고 있음을 알 수 있었다.

표층퇴적물의 각 지점의 평균농도에 대한 TBT, DBT, MBT의 총 BTs에 대한 농도비를 살펴 보면 각각 24~41%(평균 30%), 17~38%(평균 25%), 36~57%(평균 45%)로 조사 지점에 따라 다소 차이는 있지만 MBT가 대부분 분포하고 있었으며, TBT, DBT의 순으로 감소하고 있음을 알 수 있었다. TBT 농도는 MBT보다는 낮았으나 DBT보다는 높음을 알 수 있었다. 조사지점별 특성을 살펴보면 지점별로 농도분포가 뚜렷한 경향을 보이지 않고 있으며, HL-5지점에서 총 BTs가 758 ng/g으로 다른 지점에 비해 3.4~4.7배 높은 농도로 분포하고 있으며, 이 지점에서 각 BTs의 농도비는 TBT가 41%로 가장 높고 MBT(36%), DBT(23%)순으로 감소함을 알 수 있었다. HL-5지점이 다른 지점과 달리 총 BTs가 매우 높은 농도로 분포하고 있고, TBT가 높은 농도비를 보이는 이유에 대해 명확한 설명은 어려우나 이 지점 부근에 선박이 밀집되어 있어 이로 부터 TBT가 유입되고 있고, 또한 퇴적물의 특성, 항내 해수의 유동 등 복합적인 요인에 의해 기인하

는 것으로 사료된다.

3.2. BTs의 분포와 퇴적물 조성과의 상관성

저서환경에서 유기오염물질의 분포에 영향을 주는 요소는 퇴적물의 입도 분포, 광물조성과 유기물 함량이라고 알려져 있다.⁴⁰⁾ 본 연구에서는 한림항내 표층퇴적물에서의 BTs의 농도분포와 퇴적물의 유기물과 입도와 상관성을 검토하였다.

퇴적물 중의 유기물과 BTs의 분포와의 실험실적 연구에서는 매우 높은 상관성을 보인다고 보고하고 있으나^{41,42)}, 현장 실험에서는 높은 상관성을 보인다는 결과⁴³⁾와 상관성이 매우 낮다는^{15,16,44)} 상반된 결과가 보고되고 있다. 본 연구지역의 한림항내 표층퇴적물의 BTs의 분포에 미치는 유기물의 영향을 알아 보기 위해 표층퇴적물내 유기탄소 함량과 총 BTs 농도와의 상관관계를 검토하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 결정 계수(r^2)가 0.0032로 표층퇴적물 중의 BT화합물의 농도와 유기탄소 함량과는 아무런 상관성을 보이지 않았으며, 이러한 결과는 감 등^{15,16)}이 보고한 제주도 성산항과 제주항에서의 결과 및 Tolosa 등⁴⁴⁾이 보고한 서지중해 연안역에서의 결과와 일치하고 있으

나 Yonezawa 등⁴³⁾이 보고한 일본 이세만에서의 결과와는 다른 결과를 보였다. Shim 등³⁰⁾은 진해만 시스템내의 59개 지점의 표층퇴적물의 유기탄소와 총 BTs의 농도와 상관성이 낮았으나 주성분분석(principal component analysis, PCA)에 의해 BTs의 농도에 따라 4개의 그룹으로 분류하여 상관성을 검토한 결과 BTs의 농도가 낮은 그룹 즉, 오염원으로부터 떨어져 있는 지점에서는 이의 농도와 유기탄소와는 비교적 높은 상관성을 보여 이 그룹에 속하는 지점에서는 퇴적물 중의 유기탄소가 다른 소수성 물질(예 PCBs)⁴⁵⁾과 같이 BTs의 분포에 영향을 미치고 있다고 하였으며, 오염원 인접지역에서는 상관성이 없어 퇴적물 중의 유기탄소보다는 BTs의 부하량에 의해 영향을 받는 것 같다고 보고하고 있다. 즉, 퇴적물 중 유기물의 BTs의 흡착용량을 초과한 과잉의 BTs가 유입되면 이는 유기물에 흡착되지 않기 때문에 상관성이 낮은 결과를 보인다고 설명하고 있다.

BTs의 분포에 미치는 퇴적물 중의 입도의 영향을 검토하기 위해 퇴적물을 Ingram법³⁹⁾에 따라 이의 입도를 역질(gravel, 2 mm 이상), 사질(sand, 0.063~2 mm), 니질(mud, 0.063mm 이하)로 나누었고, 각 조사지점에서의 퇴적물 중의 이들 입도와 총 BTs의 농도와 관계를 Fig. 4에 나타내었다. 본 연구지역의 함림항내 표층퇴적물 중의 입도의 역질, 사질, 니질의 함량 범위(평균)는 각각 7~89%(평균 37%), 12~61%(평균 34%), 0~66%(평균 28%)이었고, 조사지점에 따라 커다란 차이로 분포하고 있었다.

Fig. 4를 살펴 보면 상기와 같이 조사지점에 따라 입도가 큰 차이를 보임에도 불구하고 HL-1~HL-4 지점에서는 총 BTs의 농도가 유사한 농도로 분포하고 있었고, HL-5의 경우 입자의 크기가 가장 작

은 니질의 함량(8%)이 매우 적지만 총 BTs가 가장 높은 농도로(758 ng/g) 분포하고 있었으며, HL-6의 경우 니질의 함량이 1%로 거의 존재하지 않은 상태이지만 총 BTs가 164 ng/g으로 분포하고 있음을 알 수 있었다. 즉, 퇴적물 중의 각 입도와 t-BTs와의 상관성을 검토한 결과 역질, 사질, 니질과 총 BTs와의 결정계수(r^2)는 각각 0.0147, 0.1097, -0.1825로 본 연구지역의 퇴적물 입도와 총 BTs 농도와는 상관성을 보이지 않음을 알 수 있었다.

광양만 주변 해역(광양만, 여수해만)에서 다른 소수성 물질인 다환방향족 탄화수소류인 PAHs와 입도와의 상관성을 검토한 결과에 의하면⁴⁶⁾ 니질, 사질과 총 PAHs와의 상관계수(r)는 여수해만에서는 각각 0.448, -0.448, 광양만에서는 각각 -0.268, 0.264로 약간의 상관성은 보이지만 서로 상반된 결과를 보였고, 이러한 차이는 퇴적환경의 변화에 기인한다고 설명하였다.

본 연구에서 입도와 총 BTs 사이에 상관성을 보이지 않은 이유는 명확한 설명은 어렵지만 앞에서 언급한 바와 같이 BTs의 부하 및 다양한 퇴적환경의 변화에 기인한다고 판단된다.

3.3. BTs의 오염원

해양환경에서 검출되는 BTs의 오염원은 선박 등의 방오도료인 TBT 외에 PVC의 안정제, 실리콘, 폴리우레탄 발포제의 촉매 등으로 사용되는 DBT 또는 MBT 등이 도시하수 또는 산업폐수로부터 하천을 통해 유입될 수 있다. 해양환경에서 BTs의 오염원을 규명하기 위해 TBT와 DBT, DBT와 MBT, TBT와 MBT 각각의 농도 상관성을 검토하여 이들 모두에서 높은 상관성을 보이면 BTs는 선박 등의 방오도료인 TBT에서 기인되는 것으로, 일부 화합물 사이의 상관성이 낮으면 DBT 또는 MBT를 함

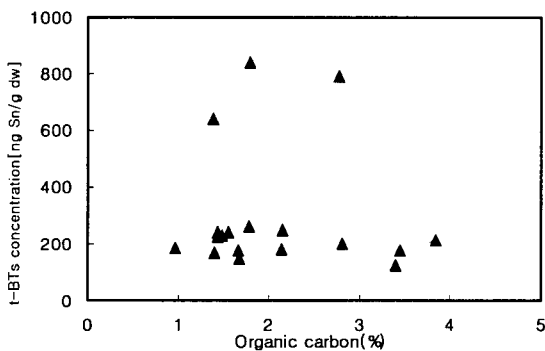


Fig. 3. Relationships between total butyltin (t-BTs) concentrations and organic carbon content in surface sediments inside Hallim Harbor.

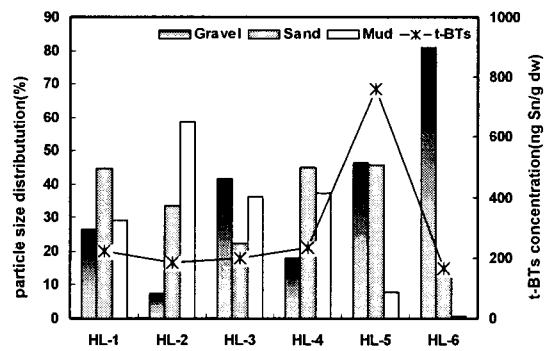


Fig. 4. Relationships between total butyltin concentrations and particle sizes in surface sediments inside Hallim Harbor.

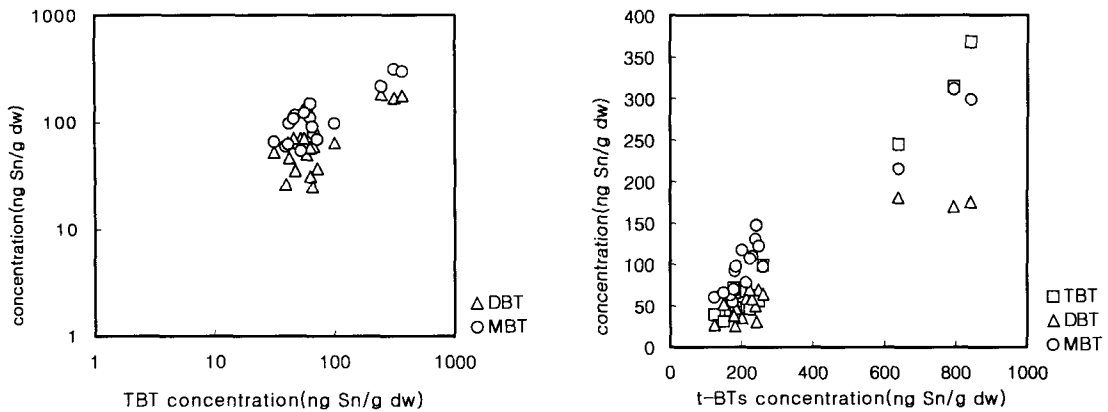


Fig. 5. Relationships between concentrations of TBT and each of DBT and MBT, and between concentrations of total butyltins (t-BTs) and each of TBT, DBT and MBT in surface sediments inside Hallim Harbor.

유한 도시하수 또는 산업폐수로부터 하천을 통해 해양환경으로 유입 가능성이 높은 것으로 판단할 수 있다. Shim 등³⁰⁾은 다양한 만으로 구성된 진해만 시스템내에서 BTs의 오염원을 규명하기 위해 상기와 같이 오염원을 검토한 결과 대부분 지역에서는 선박 등의 방오도료 등에서 유입되었고, 일부 지역에서는 DBT를 함유한 폐수가 하천을 통해 해양으로 유입가능성이 높다고 보고하였고, Fent와 Muller⁴⁷⁾는 산업폐수 중 DBT가 입자상으로 상당량 함유되어 있고, 이것이 홍수중에 하천을 통해 해양중에 유입가능성이 높은 것으로 보고하였다.

본 연구지역의 한림항내 표층퇴적물 중의 BTs의 오염원을 규명하기 위해 TBT와 DBT농도, TBT와 MBT농도 및 DBT와 MBT농도의 상관관계를 검토하였고, 그중 TBT와 DBT 및 MBT와의 상관관계를 Fig. 5에 나타내었다. TBT와 DBT, TBT와 MBT, DBT와 MBT의 결정계수(r^2)는 각각 0.87, 0.85, 0.73으로 높은 상관성을 보였다. 또한 총 BTs에 대한 TBT와 DBT 및 MBT사이의 상관성을 검토한 결과 결정계수(r^2)가 0.98, 0.89, 0.93으로 역시 높은 상관성을 나타내었다. 이와 같은 높은 상관성은 DBT와 MBT가 TBT의 분해산물임을 말해주고 있으며, TBT의 분해 이외에 다른 DBT와 MBT 유입원은 무시할만한 것으로 사료된다.

3.4. BTs의 오염시기

3.2에서 언급한 바와 같이 제주도 한림항내 표층퇴적물 중의 BTs의 오염원은 선박의 방오도료인 TBT에 기인하는 것이고, 이의 최근 유입여부를 판단하기 위해 BTs의 분해지수(butyltin degradation index, BDI)를 계산하는 것이 유용하다고 보고되고 있다.³⁷⁾ BTs의 거동에 대한 평가는 그들의 분해과

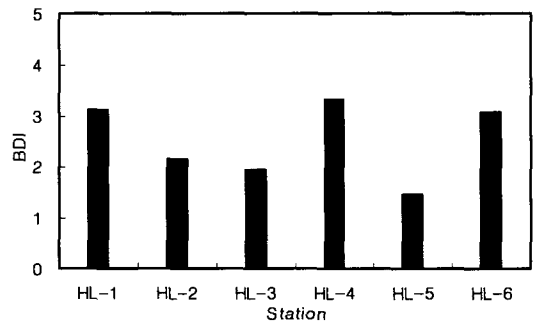


Fig. 6. Butyltin degradation indexes (BDI) in surface sediments inside Hallim Harbor.

정에서 생성되는 모든 BTs를 고려하므로, BDI는 TBT와 그의 분해 산물인 DBT, MBT 사이의 농도 비로 아래의 식과 같이 계산할 수 있으며, 이렇게 계산된 분해지수는 TBT의 거동 평가와 해양 생태계로의 최근 유입 여부 결정에 필요하다.

$$BDI = \frac{[MBT] + [DBT]}{[TBT]}$$

Díez 등³⁷⁾은 BDI값이 1보다 작은 지역, 1보다 큰 지역, 1에 근접한 지역으로 분류하였는데, BDI값이 1보다 작으면 TBT가 최근에 유입되어진 곳으로 대부분이 상업활동이 활발한 항구나 대형 선박들이 많은 정박지에서 주로 나타나고, BDI값이 1보다 큰 지역은 오래 전부터 TBT로 오염된 지역에서 나타나며, 그리고 BDI값이 1에 근접하면, TBT가 최근에 오염되었는지의 여부를 명확히 알수 없다고 보고하고 있다.

한림항내 표층퇴적물 중의 BDI값을 Fig. 6에 나타내었다. 퇴적물에서의 BDI값은 1.5~3.3(평균 2.5)

로 오래 전에 TBT가 유입되어 분해되고 있는 것으로 추정되며, 특히 HL-1 지점은 본 조사지역 중 가장 높은 수치(3.3)를 보여 가장 오래 전에 TBT가 유입되어 분해 축적되었고, 본 조사지점 중 가장 높은 농도를 보이는 HL-5 지점은 가장 낮은 수치(1.5)를 보여 가장 최근에 유입되어 분해 축적된 것으로 사료된다. 그리고 이러한 BDI값은 BTs와 퇴적물의 특성, BTs의 분해 형태(광분해, 생물분해)와 속도, 조류의 영향 등 BTs가 검출되고 있는 퇴적환경에 의해 크게 달라질 수 있다고 판단된다. Choi 등⁴⁸⁾은 광양만에서 퇴적물 중의 BDI값 1.14~8.73로 조사지점에 따라 큰 차이를 보였으며, 이러한 차이는 분해 반응의 형태와 속도, BTs의 오염원, BTs의 퇴적물로부터 해수로의 재분산, 퇴적물에서의 BTs의 흡탈착 등 다양한 요인에 의해 설명할 수 있다고 보고하고 있다.

4. 결 론

제주도 연안의 주요 항으로서 선박의 출입이 빈번한 한림항내 표층퇴적물 중의 BTs의 오염현황을 살펴 보고 국내의 타지역과의 비교, BTs의 분포와 퇴적물 중의 유기물 및 입도와의 상관성, 오염원 및 오염시기 등을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 한림항내 모든 표층퇴적물에서 BTs가 검출되었으며, 검출된 조사지점의 TBT, DBT, MBT 및 총 BTs의 평균농도범위(평균±표준편차)는 각각 41~309 ng/g (98±100 ng/g), 32~175 ng/g (71±69 ng/g), 61~275 ng/g(124±77 ng/g), 164~758 ng/g(294±229 ng/g)으로 국내외 다른 지역과 비교할만한 수준을 보였으며, 조사 지점에 따라 다소 차이는 있지만 MBT가 대부분 분포하고 있었으며, TBT, DBT의 순으로 감소하고 있음을 알 수 있었다.
- 2) 표층퇴적물 중의 유기물 함량 및 입도는 BTs의 분포에 상관성을 보이지 않았으며, 이는 BTs의 부하 및 퇴적환경의 변화 등 다양한 요인에 의해 기인하는 것으로 판단된다.
- 3) 표층퇴적물에서 검출된 BTs 사이에 높은 상관성을 보여 BTs의 오염원은 선박 등의 방오도료에서 용출된 TBT에 의한 것으로 사료된다. 즉, DBT와 MBT는 TBT의 분해산물이며, TBT의 분해 이외에 DBT와 MBT의 다른 유입원은 무시할만한 것으로 판단된다.
- 4) 한림항내 BTs의 오염시기를 규명하기 위해 Díez 등³⁷⁾이 지표로 이용하고 있는 BTs의 분해지수(BDI)를 구한 결과 BDI는 1.5~3.3(평균 2.5)의

범위로 BTs가 오래 전에 부틸주석화합물이 유입되어 분해 축적되고 있음을 알 수 있었다.

이상의 결과를 보면 청정해역으로 알려진 제주해역 중 한림항내의 퇴적물은 선박 등의 방오도료로부터 유입되는 TBT와 이의 분해산물인 DBT, MBT 등에 의해 크게 오염되어 있음을 알 수 있었으며, 이는 본 연구에서 수행되지는 않았지만 이 지역에 서식하는 생물체에 커다란 위해를 끼칠 수 있다고 사료된다. 앞으로도 이에 대해 지속적인 모니터링과 BTs의 분포에 영향을 끼치는 여러 인자 등에 대해 보다 명확한 결과를 도출할 수 있는 자료를 계속적으로 축적하여 체계적인 연구대책이 필요하다고 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2002년도 제주대학교 두뇌한국 21사업에 의하여 지원되었음.

참 고 문 헌

- 1) de Mora, S. J., 1996, The tributyltin debate: ocean transportation versus seafood harvesting, In de Mora, S. J. (ed.), Tributyltin: case study of an environmental contaminant, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1-20pp.
- 2) Nudelman, M. A., C. Carro and N. S. Nudelman, 1998, Effects of tin(IV) chloride and of organotin compounds on aquatic microorganisms, Appl. Organomet. Chem., 12, 67-75.
- 3) Hongxia, L., H. Guolan and D. Shugui, 1998, Toxicity and accumulation of tributyltin chloride on Tilapia, Appl. Organomet. Chem., 12, 109-119.
- 4) Tanabe, S., M. Prudente, T. Mizuno, J. Hasegawa, H. Iwata and N. Miyazaki, 1998, Butyltin contamination in marine mammals from North Pacific and Asian coastal waters, Environ. Sci. Technol., 32(2), 193-198.
- 5) Melinema, H. A., T. B. Wiersma, G. V. de Haan and E. C. Gevers, 1978, Determination of trace amounts of butyltin compounds in aqueous systems by gas chromatography/mass spectrometry, Environ. Sci. Technol., 12(3), 288-293.
- 6) Hoch, M., 2001, Organotin compounds in the environment- an overview, Appl. Geochem., 16, 719-743.
- 7) 이수형, 1998, 우리나라의 TBT 오염현황 및 대책, 한국해양환경공학회 춘계학술대회논문집, 3-

- 12pp.
- 8) Clark, E. A., R. M. Sterritt and J. N. Lester, 1998, The fate of tributyltin in the aquatic environment, *Environ. Sci. Technol.*, 22, 600-604.
 - 9) Seligman, P. F., A. O. Valkirs and R. F. Lee, 1986, Degradation of tributyltin in San Diego Bay, California, *Environ. Sci. Technol.*, 20, 1229-1235.
 - 10) Batley, G., 1996, The distribution and fate of tributyltin in the marine environment, In de Mora, S. J. (ed.), *Tributyltin: case study of an environmental contaminant*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 139-166pp.
 - 11) Lee, R. F., A. O. Valkirs and P. F. Seligman, 1989, Importance of microalgae in biodegradation of tributyltin in estuarine waters, *Environ. Sci. Technol.*, 23, 1515-1518.
 - 12) Reader, S. and E. Pelletier, 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.
 - 13) Stang, P. M. and P. F. Seligman, 1987, In situ adsorption and desorption of butyltin compounds from Pearl Harbor, Hawaii sediment, *Proc. Oceans '86 Conference*, 4, 1386-1391.
 - 14) Downson, P. H., J. M. Bubb and J. N. Lester, 1993, A study of the partitioning and sorptive behavior of butyltins in the aquatic environment, *Appl. Organomet. Chem.*, 7, 623-633.
 - 15) 감상규, 안이선, 고병철, 조은일, 이기호, 2000, 제주도 성산항내 부틸주석화합물의 분포와 생물체에 미치는 영향, *한국환경과학회지*, 9(4), 285-294.
 - 16) Kam, S. K., L. S. An, E. I. Cho and K. S. Choi, 1999, Contamination and bioaccumulation of butyltin compounds inside Cheju Harbor of Cheju Island, Korea, *The East China Sea*, 2, 125-144.
 - 17) Stephenson, M. D., 1991, A field assay approach to determining tributyltin toxicity to oysters in California, *Mar. Environ. Res.*, 32, 51-59.
 - 18) Lawler, I. A. and J. C. Aldrech, 1987, Sublethal effects of bis (tri-n-butyltin) oxide on *Crassostrea gigas* spat, *Mar. Pollut. Bull.*, 18(6), 274-278.
 - 19) Horiguchi, T., H. Shiraishi, M. Shimizu, S. Yamazaki and M. Morita, 1994, Imposed organotin compounds in *Thais clavigera* and *T. bronni* in Japan, *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, 74, 651-669.
 - 20) Valkirs, A. O., B. Davidson, L. L. Kear, R. L. F. Ransham, J. G. Grovhoug and P. F. Seligman., 1991, Long-term monitoring of tributyltin San Diego Bay California, *Mar. Environ. Res.*, 32, 151-167.
 - 21) Huggett, R. J., M. A. Unger, P. E. Seligman and O. A. Valkirs, 1992, The marine biocide tributyltin : Assessing and managing the environmental risk, *Environ. Sci. and Tech.*, 26, 232-237.
 - 22) Evans, S. M., M. Dawson, J. Day, C. L. J. Frid, M. E. Gill, L. A. Pattisina and J. Porter., 1995, Domestic Waste and TBT Pollution in Coastal Areas of Ambon Island (Eastern Indonesia), *Mar. Pollut. Bull.*, 30, 109-115.
 - 23) 환경부, 2002, <http://www.me.go.kr>.
 - 24) Clavell, C., P. F. Seligman and P. M. Stang., 1986, Automated analysis of organotin compounds: a method for monitoring butyltins in the marine environment, *Proc. Oceans '86 Conference*, 4, 1152-1154.
 - 25) 심재형, 오재룡, 강성현, 심원준, 홍상희, 1996, TBT 오염실태 조사 및 대책수립연구, 서울대학교 제1차년도 연차보고서, 농림수산부, 121pp.
 - 26) 제주도, 1997, 제주도 친환경개발을 위한 환경지표설정, 244-245pp.
 - 27) 심원준, 2000, 우리나라 해양환경에서 유기주석화합물의 환경화학 및 환경독성학적 연구, 서울대학교 박사학위논문, 263pp.
 - 28) 김남숙, 박동욱, 오재룡, 심원준, 2001, 혈액 중의 주석화합물(MBT, DBT, TBT)의 분석과 농도에 관한 연구, *분석과학*, 14(2), 115-122.
 - 29) Ingram, R. L., 1971, Sieve analysis, In Carver, R. E.(ed.), *Procedures in sedimentary petrology*, Willy-Inter Science, 49-67pp.
 - 30) Shim, W. J., J. R. Oh, S. H. Kang, J. H. Shim and S. H. Lee, 1999, Horizontal distribution of butyltins in surface sediments from an enclosed bay system, Korea, *Environ. Pollut.*, 106, 351-357.
 - 31) 홍상희, 1996, 옥포만내 유기주석화합물의 분포와 해양 무척추동물 중의 생물농축, 이화여자대

- 학교 석사학위논문, 68pp.
- 32) Choi, H. G., P. J. Kim and W. C. Lee, 1997, Butyltin compounds concentrations in Masan Bay, *J. Korean Fish. Soc.*, 30(6), 923-928.
- 33) 김규용, 1997, 광양만내 유기주석화합물의 해수, 퇴적물, 생물중 농도 및 분포 상관관계, 부경대학교 석사학위논문, 86pp.
- 34) Amouroux, D., E. Tessier and O. F. X. Donard, 2000, Volatilization of organotin compounds from estuarine and coastal environment, *Environ. Sci. Technol.*, 34(6), 988-995.
- 35) Biselli, S., K. Bester, H. Huhnerfuss and K. Fent, 2000, Concentrations of the antifouling compound Ingarol 1051 and of organotins in water and sediments of German North and Baltic Sea Marinas, *Mar. Pollut. Bull.*, 40(3), 233-243.
- 36) Gomez-Ariza, J. L., R. Beltran, E. Morales, Giraldez and M. Ruiz-Benitez, 1995, Acid extraction treatment of sediment samples for organotin speciation; occurrence of butyltin and phenyltin compounds on the Cadiz Coast, South-West Spain, *Appl. Organomet. Chem.*, 9, 51-64.
- 37) Díez, S., M. Abalos and J. M. Bayona, 2002, Organotin contamination in sediments from the Western Mediterranean enclosures following 10 years of TBT regulation, *Water Res.*, 36, 905-918.
- 38) Venkatesan, M. I., N. Chalaux, J. M. Bayona and E. Zeng, 1998, Butyltins in sediments from Santa Monica and San Pedro basins, California, *Environ. Pollut.*, 99(2), 263-269.
- 39) Jacobsen, J. A. and G. Asmund, 2000, TBT in marine sediments and blue mussels (*Mytilus edulis*) from central-west Greenland, *Sci. Total Environ.*, 245(1-3), 131-136.
- 40) Lambert, S. M., 1967, Functional relationship between sorption in soil and chemical structure. *J. Agric. Food Chem.*, 15, 572-576.
- 41) Dowson, P. H., J. M. Bubb and J. N. Lester, 1993, A study of the partitioning and sorptive behavior of butyltins in the aquatic environment, *Appl. Organomet. Chem.*, 7, 623-633.
- 42) Langston, W. J. and N. D. Pope, 1995, Determinants of TBT adsorption and desorption in estuarine sediments, *Mar. Pollut. Bull.*, 31(1-3), 32-43.
- 43) Tolosa, I., L. Merlini, N. de Bertrand, J. M. Bayona and J. Albaiges, 1992, Occurrence and fate of tributyl- and triphenyltin compounds in western Mediterranean coastal enclosures, *Environ. Toxicol. Chem.*, 11, 145-155.
- 44) Yonezawa, Y., K. Nakada, Y. Miyakozawa, A. Ochi, T. Kowata, H. Fukawa, Y. Sato, S. Masunaga and Y. Urushigawa, 1993, Distribution of butyltins in the surface sediment of Ise Bay, Japan, *Environ. Toxicol. Chem.*, 12, 1175-1184.
- 45) Karickhoff, S. W., 1981, Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils, *Chemosphere*, 10, 833-846.
- 46) 유영순, 2000, 광양만 주변해역 퇴적물에서의 다환방향족탄화수소류(PAHs)의 오염에 관한 연구, 여수대학교 대학원 석사학위논문, 69pp.
- 47) Fent, K. and M. D. Muller, 1991, Occurrence of organotins in municipal wastewater and sewage sludge and behavior of butyltins in a treatment plant, *Environ. Sci. Technol.*, 25, 489-493.
- 48) Choi, H. G., S. S. Moon, H. B. Moon, B. K. Gu, 2002, Occurrence of butyltin compounds in marine environment of Gwangyang Bay, Korea, *J. Environ. Sci.*, 11(8), 793-800.