

PD2

제주도 서귀포항내 퇴적물에서의 부틸주석화합물의 분포특성

감상규^{*}, 고병철, 이민규¹, 허철구

제주대학교 토목환경공학전공, ¹부경대학교 화학공학부

1. 서론

부틸주석화합물(butyltin compounds, BTs)은 주석(Sn)에 1~4개의 부틸그룹이 결합된 화합물로서 부틸그룹의 수에 따라 다양한 성질을 나타내어 PVC 안정제, 산업용 촉매, 살충제, 살균제, 목재의 보존제 등으로 이용되고 있으며, 이 중 트리부틸주석(TBT, tributyltin)은 우수한 살충효과로 인하여 농약, 목재의 보존제 또는 방오도료 중에 포함되어 선박 또는 해양구조물에서 생물부착방지제로 사용되고 있다. 해양환경 중 방오도료로부터 수중으로 용출되어 나오는 TBT는 광 및 미생물에 의해 분해되어 DBT(dibutyltin), MBT(monobutyltin), Sn으로 되고, 이의 강한 소수성 또는 친유성에 의해 부유물질, 퇴적물에 흡착되고, 확산을 통해 비표적 생물(non-targeting organism)에 축적되어 복족류에서 입포세스 등 여러 가지 악영향을 유발한다.

제주도는 한·난류가 교차되는 해역으로서 각종 어·패·조류의 산란장 및 생육장으로서 적합한 환경조건을 갖추고 있으나, 선박활동이 활발하게 이루어짐에 따라 방오도료 등에 의한 BTs의 환경오염의 징후가 나타나고 있다. 본 연구는 제주도 연안의 주요 항으로서 선박의 출입이 빈번한 서귀포항 내 퇴적물 중의 BTs의 분포 특성에 대해 파악하였다. 표층퇴적물과 주상퇴적물에서의 BTs의 농도분포, BTs의 분포와 유기탄소 및 입도와의 상관성, BTs사이의 상관성을 통한 오염원 규명, 분해지수와 오염 연대 추정 등을 통해 오염 시기 등을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

서귀포항 내 퇴적물 중 BTs의 분포특성을 조사하기 위해 선박이 정박하고 있는 위치, 방파제 등 항구의 물리적인 환경과 퇴적환경 등을 고려하여 SCUBA diving에 의해 표층 및 주상퇴적물을 2001년 6월, 9월, 12월 3회에 걸쳐 채취하였다. 표층퇴적물은 미리 세척한 wide mouth jar (내경 5 cm x 길이 6.5 cm)를 이용하여 6개 정점에서 0-4 cm의 깊이의 퇴적물을, 주상퇴적물은 2개정점에서 PVC 용기(내경 9 cm x 길이 30 cm)를 사용하여 채취하여 2 cm 깊이별로 나누어 wide mouth jar에 가하고 아이스박스에 넣어 실험실로 운반한 다음 분석 전까지 -70℃의 냉동고에 보관하였다.

퇴적물 중 BTs의 분석은 크게 시료의 산처리, 용매추출, 유도체화, 정제, 분석의 5단계로 이루어졌으며, GC-FPD를 이용하여 수행하여 TBT, DBT, MBT를 분석하였다. BTs의 농도는 이들 화합물의 직접적인 비교를 위해 ng Sn/g dw (dry weight)로 나타내었다.

퇴적물 중 유기탄소 함량은 시료를 건조한 후 자재막대를 이용하여 균질화시키고 1 N 염산 5 ml을 주의 깊게 첨가하여, 초음파 발생장치 등을 이용해 잘 혼합시키면서 탄산염을 제거하고, 순수로 세척, 건조 및 균질화 후 CHN분석기(Leco Model CHN-900)를 이용하여 측정하였다. 퇴적물의 입도는 Ingram의 분석법(1971)에 따라 염산(10%)과 과산화수소(15%)를 첨가하여 탄산염과 유기물을 제거한 후 습식체질법 및 건식체질법에 의해 1 ϕ (2 mm)보다 큰 역질(gravel), 1~4 ϕ (0.063 mm~2 mm)의 사질(sand) 및 4 ϕ (0.063 mm)보다 작은 니질(mud)로 분리하였다. 퇴적속도를 추정하기 위하여 주상퇴적물 중의 방사성동위원소 분석을 한국기초과학연구소에 의뢰하여 측정하였다. 건조시료 3-4 g을 저배경방사능 우물형 고순도 게르마늄 감마선 분석기를 이용하여 퇴적물 중의 ^{210}Pb 와 ^{137}Cs 을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. BTs의 분포

제주도 서귀포항내의 총 6개 정점(SG-1~SG-6)의 표층퇴적물 및 2개 정점(E, F)의 주상퇴적물 모두에서 BTs가 검출되었다(Fig. 1).

표층퇴적물에서 TBT, DBT, MBT 및 총 BTs의 농도범위(평균 \pm 표준편차)는 각각 7~74 ng/g(37 \pm 20 ng/g), 4~96 ng/g(40 \pm 27 ng/g), 19~148 ng/g(73 \pm 40 ng/g), 35~296 ng/g(150 \pm 84 ng/g)으로, 국내의 타지역과 비교해 보면 낮은 농도로 분포함을 알 수 있었다. 각 BTs의 총 BTs에 대한 비를 살펴 보면 MBT가 50%로 가장 많이 분포하고 있었는데, 이는 퇴적물 중에 축적된 TBT가 분해되었거나 해수 중의 TBT의 분해로 인한 것으로 사료된다.

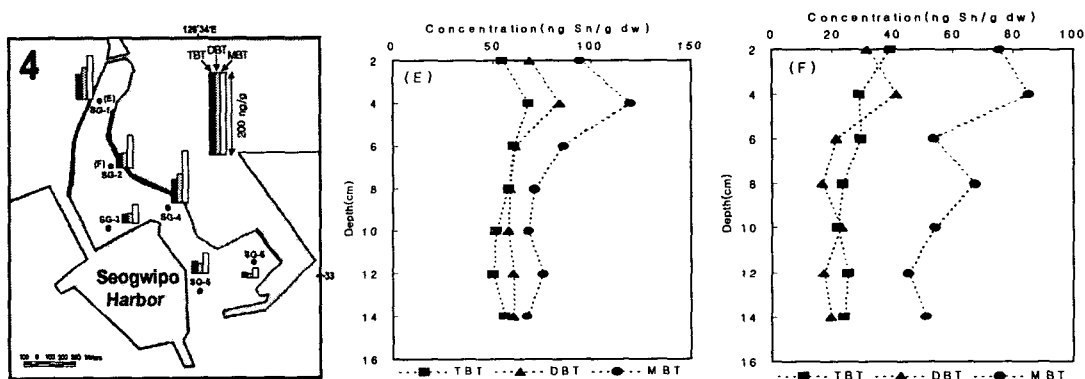


Fig. 1. Distribution of butyltin compounds in surface and core sediments inside Seogwipo Harbor of Jeju Island.

주상퇴적물에서 TBT, DBT, MBT 및 총 BTs의 농도범위(평균 \pm 표준편차)는 정점 E의 경우 각각 37~81 ng/g(57 \pm 10 ng/g), 44~102 ng/g(64 \pm 13 ng/g), 60~133 ng/g(83 \pm 11 ng/g), 164~316 ng/g(68 \pm 7 ng/g)의 범위를, 정점 F에서는 각각 16~51 ng/g(27 \pm 7 ng/g), 12~72 ng/g(24 \pm 8 ng/g), 21~148 ng/g(62 \pm 32ng/g), 51~252 ng/g(113 \pm 43 ng/g)

의 범위를 보였으며, 양 정점 모두 표층퇴적물과 마찬가지로 MBT가 가장 높게 분포하고 있음을 알 수 있었다. 깊이별 각 BTs의 분포특성을 살펴 보면, 정점 E의 경우 깊이 4 cm에서 가장 높은 농도를 보이고 있었으며, 이 이상에서는 거의 일정한 농도를 보였다. 정점 F에서는 TBT와 DBT는 뚜렷한 변화를 보이지 않았고, MBT는 4 cm까지 증가하다 감소한 후 8 cm에서 다시 증가하다 감소하는 경향을 보였다. 이는 6~12 cm사이의 대칭적인 감소와 증가 곡선의 대칭적인 구조로 볼 때, 채취 정점의 퇴적물이 한 번에 걸쳐 교란을 받았거나, 준설이 일어난 것으로 사료된다.

3.2. BTs의 분포와 퇴적물 조성과의 상관성

서귀포항내 표층 및 주상퇴적물에서 BTs의 분포와 유기물과의 상관성 및 표층퇴적물에서 입도와 상관성을 검토하였다. 퇴적물에서 BTs의 분포에 미치는 유기물의 영향을 평가하기 위하여 표층 및 주상퇴적물 중 유기탄소 함량과 총 BTs 농도와의 상관성(r^2)을 검토한 결과 표층퇴적물에서는 0.138로 상관성을 보이지 않았으며, 주상퇴적물에서는 깊이에 따라 뚜렷한 변화 없이 일정하게 분포함을 알 수 있었고, BT화합물의 농도분포와 유기탄소의 함량 변화는 대부분 유의한 관계를 나타내지 않았다.

표층퇴적물의 BTs의 분포에 미치는 입도의 영향을 검토하기 위해 퇴적물을 Ingram법(1971)에 따라 이의 입도를 역질(gravel, 2mm 이상), 사질(sand, 0.063mm~2mm), 니질(mud, 0.063mm 이하)로 나누어 조사해 본 결과, 각각 4~79%(평균 38%), 21~88%(평균 55%), 0~55%(평균 8%)로 대부분이 역질과 사질이 대부분 분포하고 있었고, 니질은 매우 낮게 분포하고 있었으며, 이의 분포와 총 BTs 농도와의 상관성을 검토한 결과 상관성을 보이지 않았다. 이는 BTs의 부하 및 다양한 퇴적환경의 변화에 기인하는 것으로 판단된다.

3.3. BTs의 오염원

해양환경에서 BTs의 오염원을 규명하기 위해 TBT와 DBT농도, TBT와 MBT농도 및 DBT와 MBT농도의 상관관계를 검토하였다. 표층퇴적물에서 이들의 상관계수(r^2)는 각각 0.91, 0.77, 0.81, 주상퇴적물에서는 각각 0.86, 0.73, 0.83으로 BTs사이에 높은 상관관계를 보였다. 이와 같은 높은 상관관계는 DBT와 MBT가 TBT의 분해산물임을 말해주고 있으며, 선박의 방오도료에서 용출된 TBT의 분해 이외에 다른 DBT와 MBT 유입원은 무시할만한 것으로 사료된다.

3.4. BTs의 오염시기

제주도 성산항내 퇴적물 중의 BTs의 오염원은 선박의 방오도료인 TBT에 기인한 것이고, 이의 최근 유입여부를 판단하기 위해 BTs의 분해지수(BDI, $[MBT]+[DBT]/[TBT]$)를 계산하는 것이 유용하다고 보고되고 있다(Díez, 등, 2002). BDI값이 1보다 작으면 TBT가 최근에 유입되어진 곳이고 1보다 큰 지역은 오래 전부터 TBT로 오염된 지역에서 나타나며, 그리고 BDI값이 1에 근접하면, TBT가 최근에 오염되었는지의 여부를 명확히 알수 없다고 보고하고 있다. 표층퇴적물에서 각 정점의 BDI는 2.3~3.4로 TBT가 오래

전에 유입되어 분해 축적된 것으로 사료된다. 그리고 다양한 BDI값은 퇴적물 및 BTs의 특성, 조류의 영향 등 다양한 요인에 의해 크게 영향을 받고 있기 때문으로 사료된다.

주상퇴적물에 대한 오염연대 추정은 퇴적물 중의 ^{210}Pb 활동도 함량측정을 통한 주상퇴적물의 퇴적속도를 통해 측정할 수 있으며, 대기권 핵실험에서 생성되는 인공방사성 핵종인 ^{137}Cs 을 이용하여 이를 검증할 수 있다. 퇴적속도로부터 오염연대를 측정할 수 있는데, 본 연구지역의 주상퇴적물에서 ^{210}Pb 의 농도를 분석한 결과 깊이에 따라 뚜렷한 경향을 보이지 않음을 알 수 있었다. 따라서 주상퇴적물에서의 퇴적속도를 구할 수 없어 BTs의 오염연대 추정이 불가능하였다.

4. 결 론

제주도 연안의 주요 항으로서 선박의 출입이 빈번한 서귀포항내 표층 및 주상퇴적물 중의 BTs의 분포 특성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 표층 및 주상퇴적물에서 모두 BTs가 검출되었으며, BTs의 농도는 국내의 타지역과 비교할 만한 수준을 보였으며, BTs 중 MBT가 대부분 분포하고 있음을 알 수 있었다.
- 2) 퇴적물에서 BTs의 분포에 미치는 유기물, 입도의 영향을 평가한 결과 상관성을 보이지 않았고, 표층 및 주상퇴적물에서 BTs사이에 높은 상관성을 보여 BTs의 오염원은 선박의 방오도료에서 용출된 TBT의 분해 이외에 DBT와 MBT의 다른 유입원은 무시할만한 것으로 사료된다.
- 3) BTs의 분해지수(BDI)에 의한 표층퇴적물의 오염시기를 검토한 결과 BTs는 오래 전에 유입되어 분해 축적되고 있음을 알 수 있었다. 그리고 주상퇴적물의 경우 오염연대를 추정할 수 없었다.

참 고 문 헌

- Ingram, R. L. 1971, Sieve analysis: In Carver, R. E.(ed.), Procedures in Sedimentary Petrology, Wiley-Inter Science, pp. 49-67.
- 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.