

PD4) 제주도 제주항내 퇴적물 중의 유기주석화합물의 분포특성

강경호, 이민규¹, 감상규

제주대학교 토목환경공학전공, ¹부경대학교 응용화학공학부

1. 서 론

유기주석화합물(Organotin compounds, OTs)은 주석에 1~4개의 유기그룹이 결합된 화합물로 유기그룹이 세 개(triorganotin)일 때 독성이 크고, 그 중에서도 tributyltin(TBT)이 가장 독성이 강하다. 유기그룹의 종류와 수에 따라 다양한 성질을 나타내어 PVC 안정제, 산업용 촉매, 살충제, 살균제, 목재의 보존제 등으로 이용되고 있다(Nudelmal, 1998). OTs에 의한 환경 오염 문제는 1980년대 초에 프랑스 연안에서 제기되었으며, 그 원인은 OTs 중에서도 TBT였으며, 이 물질은 선박의 외부 바닥에 각종 생물의 부착을 방지하기 위해서 사용한 방오용 페인트에서 수 환경으로 침출된 것으로 판명되었다(Alzieu, 1991). 해양환경 내 방오도료에서 분리되어 나오는 OTs는 부착성 생물 뿐만 아니라 확산을 통해 비표적 생물에 악영향을 미치게 되어 생물부착 억제효과 이외에 생태계에 인위적인 변화를 초래하게 된다.

OTs에 대한 수중 및 퇴적물에서의 분포 연구는 이의 거동과 생태독성학적 효과에 영향을 미치는 중요한 과정이다. 그러나 해수의 OTs의 농도는 조석주기와 측정시기에 따라 최고 수십 배까지 농도 값이 변할 수 있으나 퇴적물 중의 OTs의 농도는 조석과 측정시기에 따라 변화가 적고 퇴적물에 따라 수주에서 수년간의 정보를 제공한다. 따라서 한 해역의 오염의 정도를 파악하기 위해서는 상대적으로 보전적이면서 일시적이 아닌 종합적인 오염의 정도를 파악하는 퇴적물 중의 OTs의 농도를 조사하는 것이 바람직하다.

본 연구는 제주도 연안의 주요 항으로서 선박의 출입이 빈번한 제주항내 퇴적물 중의 OTs의 분포 특성에 대해 파악하였다. 표층퇴적물과 주상퇴적물에서의 OTs의 수평적·수직적 농도분포 특성을 조사하였고, OTs의 상관관계와 1998년과 본 연구의 농도분포 및 입·출항 선박수와의 관계를 통해 오염원을 규명하였다. 분해지수와 오염 연대 추정을 통해 오염 시기를 알아보았고, 퇴적물 중의 유기탄소 및 입도 분포와 OTs 농도분포와의 상관관계를 알아보았다.

2. 연구내용 및 방법

제주도 연안에서 OTs의 오염현황을 조사하기 위해 대표되는 주요 항만인 제주항을 대상으로 Fig. 1의 각 정점에서 표층퇴적물과 주상퇴적물은 2001년 6월, 9월, 12월 3회에 걸쳐 채취하였고, 해수는 2001년 12월에 채수하였다. 해수는 각 항내의 6개 정점에서 4ℓ를 미리 세척한 갈색 유리 carboys병에 채수하여 아이스박스에 넣어 실험실로 운반한 다음, 즉시 추

출하였다. 퇴적물은 SCUBA diving에 의해 표층퇴적물과 주상퇴적물을 채취하였다. 표층퇴적물은 해수와 동일한 6개 정점에서 미리 세척한 wide mouth jar(내경 5 cm×길이 6.5 cm)를 이용하여 표층퇴적물(0~4 cm)을 채취하였고, 주상퇴적물은 각 항내의 환경에 따라 퇴적물이 많이 쌓여 있는 2개의 정점에서 PVC 용기(내경 9 cm×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.

OTs를 정성·정량 분석하는 과정은 크게 시료의 산처리, 용매추출, 유도체화, 정제, 분석의 5단계로 이루어졌으며, 일관된 평가와 신뢰할만한 분석절차를 인증하기 위해 모든 시료의 회수율을 측정하여 적용하였다.

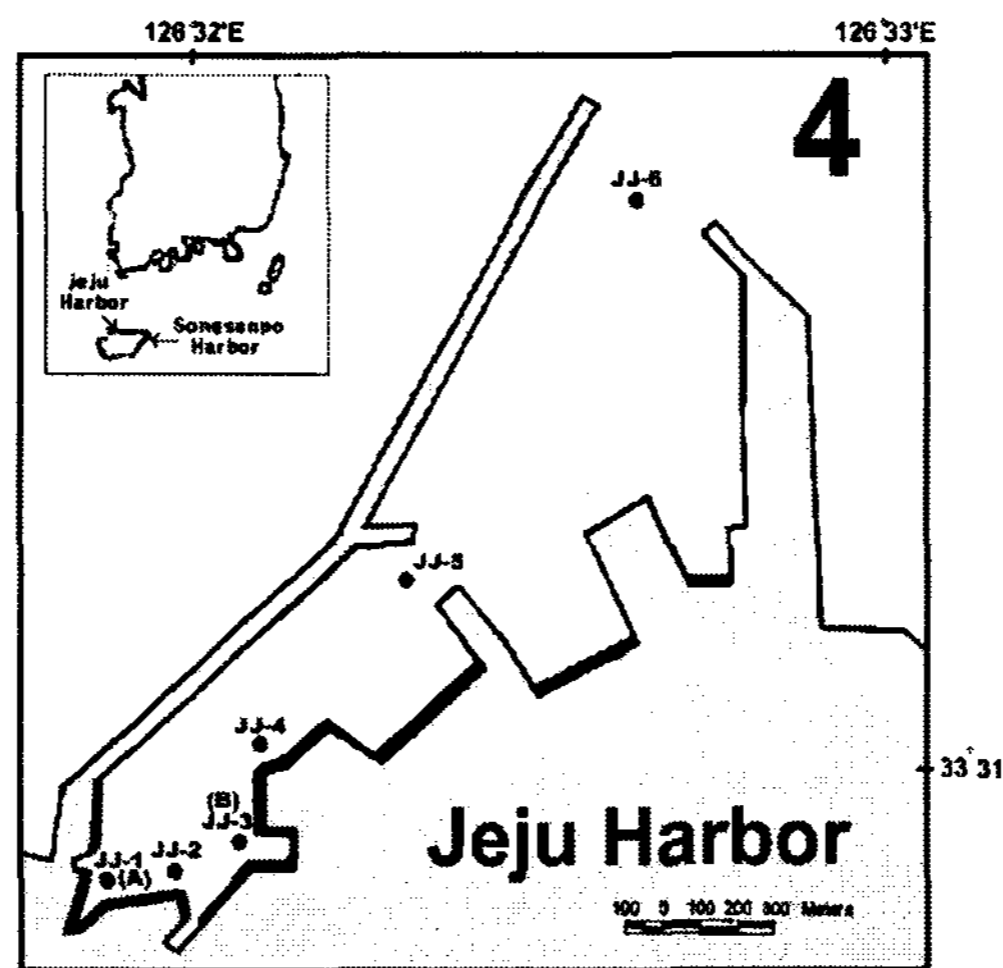


Fig. 1. Sampling sites inside Jeju harbor of Jeju Island. (■ : mooring site, A, B: core sampling)

3. 결과 및 고찰

3.1. OTs의 농도분포

제주도의 북부 중앙에 위치하고 있는 제주항의 6개 정점에서 채집한 모든 표층퇴적물 시료에서 부틸주석화합물(butyltins, BTs)이 검출되었다. 검출된 BTs의 농도범위(평균±표준편차)는 TBT, DBT(dibutyltin), MBT(monobutyltin) 및 총 BTs가 각각 20~408 ng/g(197±141 ng/g), 21~538 ng/g(241±164 ng/g), 39~492 ng/g(237±151 ng/g), 81~1,356 ng/g(676±446 ng/g)로 다른 해역과 비교하여 매우 높은 농도를 보였다(Fig. 2(a)). BTs의 농도는 수리조선소 인근에 위치한 정점 JJ-1~JJ-3까지 평균 1,071 ng/g이었고, 특히 JJ-1 정점에서 1,204 ng/g으로 최고값을 보였다. 제 1 방파제 안쪽에 위치한 정점 JJ-4까지는 총 BTs의 농도가 542 ng/g 이상의 상대적으로 높은 값을 보였으며, 제주항 밖으로 나갈수록 뚜렷하게 감소하여 정점 JJ-5, JJ-6에서는 186 ng/g 미만으로 급격하게 감소하는 경향을 보였다.

총 BTs의 농도에 대한 TBT, DBT, MBT의 농도비로부터 새롭게 유입되는 TBT의 정도를 가늠할 수 있는데, 총 BTs의 총 농도에 대한 TBT, DBT, MBT의 농도 비는 각각 평균 29%, 35%, 37%로 대부분 DBT와 MBT가 주로 분포하고 있었다. 1998년의 제주항의 퇴적

물 중에 DBT(약 55%)가 가장 높게 분포하고 있었던 것으로 보아, 이는 오랫동안 TBT가 축적되어 분해되었거나, 해수 중의 TBT의 분해로 인하여 퇴적물 중에 축적되었기 때문인 것으로 사료된다.

제주항의 표층퇴적물 중의 페닐주석화합물(phenyltin; PhTs)은 6개 정점 중 5개의 정점에서 검출되었고, 농도범위는 TPhT, DPhT, MPhT 및 총 PhT화합물이 각각 N.D.~39 ng/g(11±13 ng/g), N.D.~41 ng/g(12±15 ng/g), N.D.~185 ng/g(87±65 ng/g), N.D.~230 ng/g(110±87 ng/g)으로 BTs와 마찬가지로 다른 해역에 비해 높은 농도분포를 보였으며, JJ-1지점에서 총 PhTs가 215 ng/g으로 최고값을 보였다(Fig. 2(b)). 총 PhTs의 농도에 대한 TPhT, DPhT, MPhT의 농도 비는 각각 평균 10%, 11%, 79%로 대부분 MPhT가 높게 분포하고 있음을 알 수 있었다.

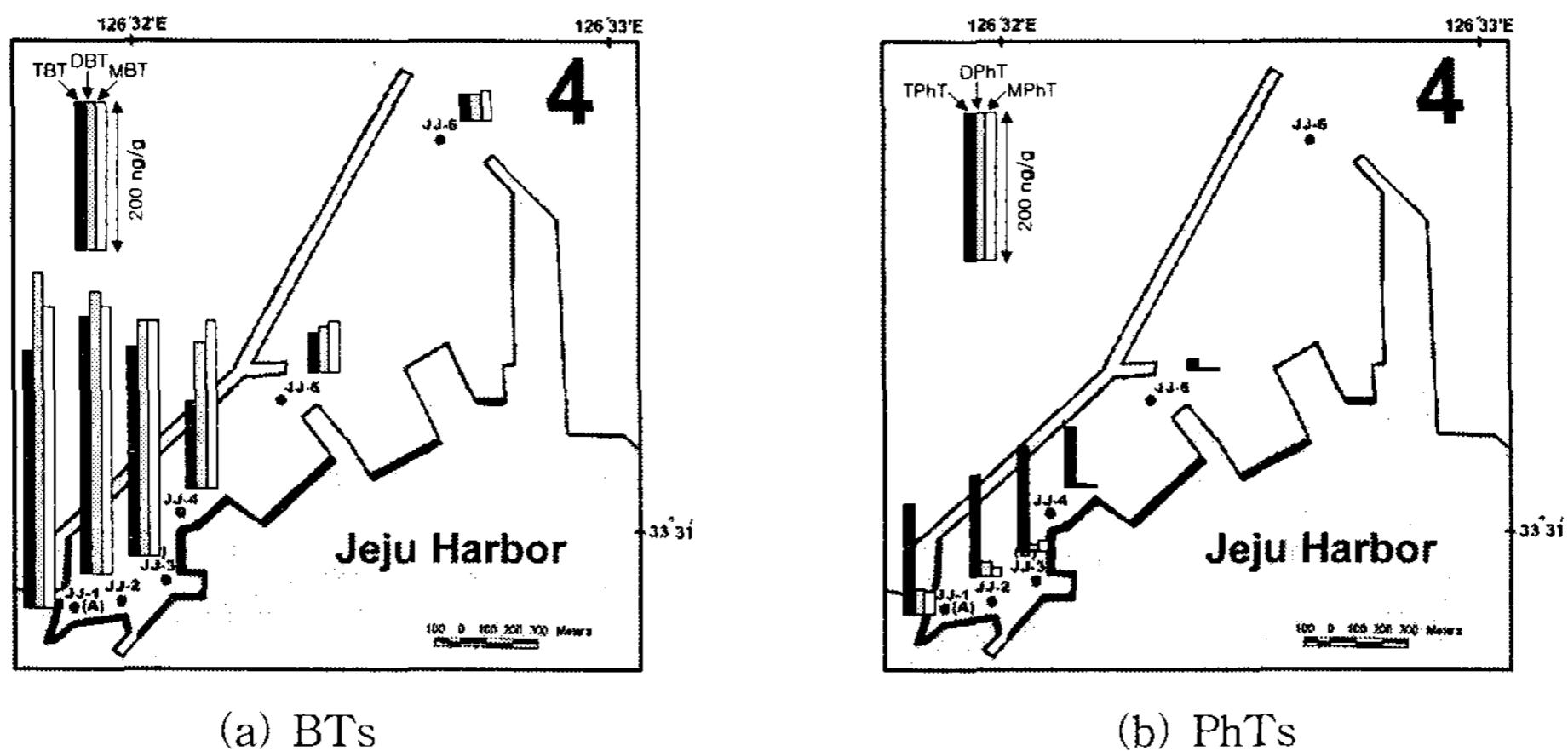


Fig. 2. Distribution of butyltin compounds(BTs, a) and phenyltin compounds(PhTs, b) in surface sediments inside Jeju Harbor of Jeju Island.

제주항의 정점 JJ-1(A)과 정점 JJ-2(B)에서 채취된 주상퇴적물 중의 BTs의 수직적 농도 분포를 Fig. 3에 나타내었다. 정점 A의 주상퇴적물 중의 TBT, DBT, MBT와 총 BTs의 농도는 각각 144~456 ng/g(269±54 ng/g), 275~523 ng/g(412±75 ng/g), 198~750 ng/g(396±126 ng/g), 724~1,616 ng/g(1,074±180 ng/g)의 범위를 보였다. 총 BTs의 농도에 대한 각 화합물 사이의 농도 비는 TBT, DBT, MBT 각각 25%, 39%, 36%로 표층퇴적물과 마찬가지로 DBT와 MBT가 주로 분포하고 있었다. 깊이에 따른 농도분포를 살펴보면 깊이 4 cm에서 가장 높은 농도를 보이고 있었는데, 이는 정점 A의 위치가 소형선박들이 많이 정박해 있는 곳일 뿐만 아니라 수심이 가장 낮은 곳으로 선박의 입·출항시 교란되었기 때문으로 사료된다. 깊이가 깊어질수록 TBT와 MBT는 동일한 형태의 수직 농도분포를 보였으나, DBT는 거의 변화가 없었다. 정점 A의 주상퇴적물 중의 TPhT, DPhT, MPhT와 총 PhT화합물의 농도는 각각 19~46 ng/g(32±9 ng/g), 21~57 ng/g(37±9 ng/g), 88~225 ng/g(145±28 ng/g), 169~321 ng/g(219±33 ng/g)의 범위로 BTs와 마찬가지로 PhT화합물에 대해서도 본 연구에서 조사된 주상퇴적물 중 가장 높은 농도를 보였다. 주로 MPhT로

분포하고 있었으며, 뚜렷한 축적 경향을 보이지는 않았다.

정점 B의 주상퇴적물의 TBT의 수직적인 농도분포는 다른 주상퇴적물과는 달리 표층에서 305 ng/g으로 가장 높은 농도를 보였으며, 깊이가 깊어질수록 각 화합물의 농도가 감소하는 경향을 보이다가 14~16 cm에서 다시 증가하였고, DBT와 MBT도 비슷한 경향을 보였다. TBT, DBT, MBT와 총 BTs의 농도는 각각 35~426 ng/g(142 ± 40 ng/g), 56~410 ng/g(198 ± 28 ng/g), 74~423 ng/g(206 ± 59 ng/g), 164~1,214 ng/g(546 ± 86 ng/g)의 범위로 정점 A 보다는 낮은 농도분포를 보였으며, 농도비는 TBT, DBT, MBT에 대해 각각 25%, 37%, 38%로 DBT와 MBT가 주로 분포하고 있었다. 제주항의 정점 B의 주상퇴적물의 경우 14~16 cm를 제외하고 깊이가 증가함에 따라 DBT/TBT, MBT/TBT의 비가 점차 증가하는 경향을 보였는데, 이는 TBT가 DBT와 MBT로 시간에 따라 분해되고 있음을 보여주고 있다. 정점 B의 TPhT, DPhT, MPhT와 총 PhTs의 농도는 각각 N.D.~41 ng/g(7 ± 8 ng/g), N.D.~74 ng/g(6 ± 9 ng/g), 72~197 ng/g(114 ± 21 ng/g), 72~240 ng/g(128 ± 29 ng/g)의 범위로 대부분 MPhT가 많이 분포하고 있었으며, 깊이에 따른 뚜렷한 농도변화는 나타나지 않았다.

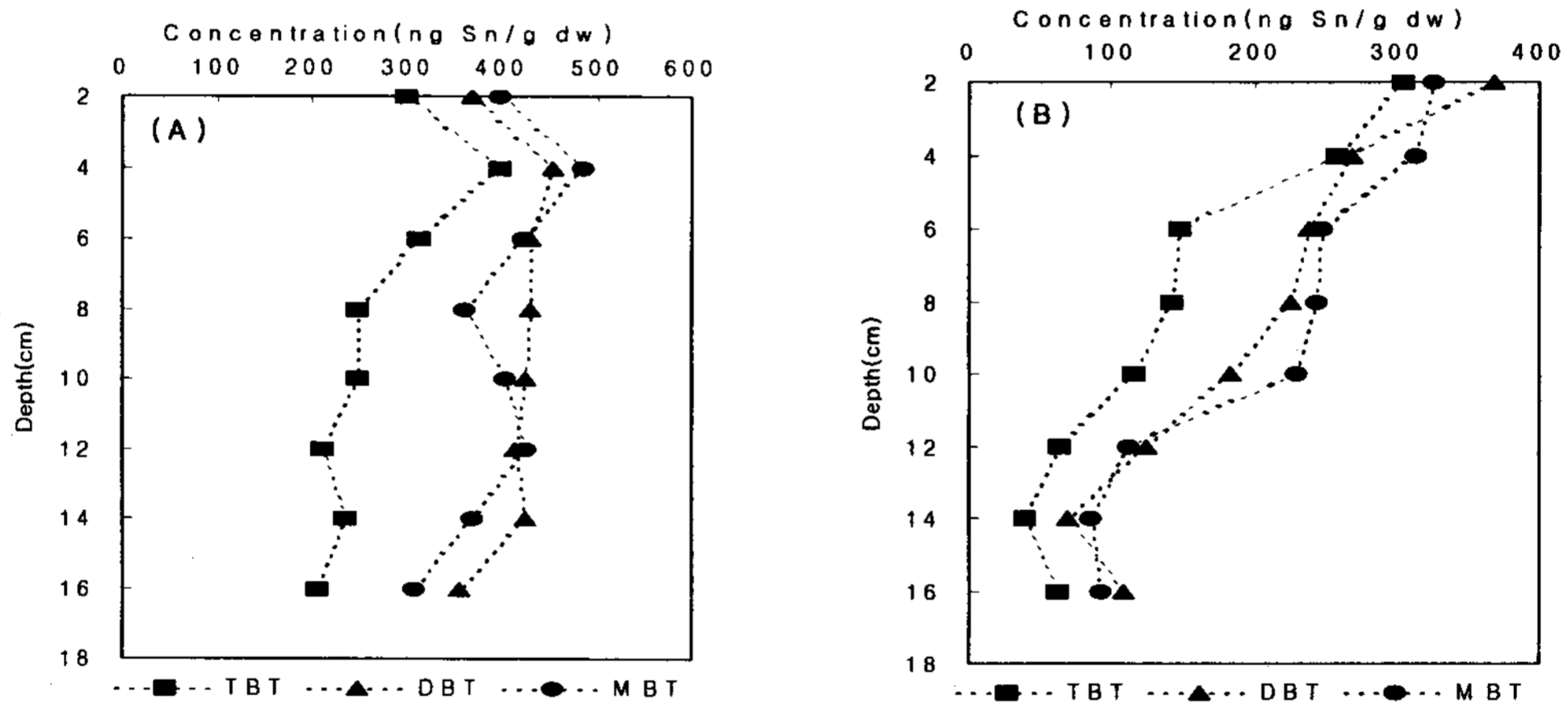


Fig. 3. Profiles of butyltin concentrations in core sediments(A, B) inside Jeju Harbor of Jeju Island.

3.2. 오염원 규명

퇴적물에서 검출되는 OTs가 선박의 방오도료 이외의 오염원에서 유입되는가를 알아보기 위해 표층퇴적물 중의 TBT와 DBT농도, TBT와 MBT농도 및 DBT와 MBT농도의 상관관계를 검토한 결과 상관관계수(r^2)는 각각 0.86, 0.83, 0.91로 높은 상관관계를 보였다. 이와 같은 높은 상관관계는 DBT와 MBT가 TBT의 분해산물임을 말해주고 있으며, TBT의 분해 이외에 다른 DBT와 MBT 유입원은 무시할만한 것으로 사료된다.

또한 현재까지 보고된 OTs의 주 오염원은 선박으로 본 조사에서도 퇴적물 중의 OTs의 분포는 선박 및 조선소 활동과 밀접하게 관련되어 있음이 밝혀진바, 항구별 입·출항 선박 자료와 본 연구에서 분석된 OTs의 농도를 비교하였다. 퇴적물 중의 OTs는 수년간의 축적된 농도를 반영하므로 1998년 조사된 제주항에서의 OTs물의 농도(안, 1998)를 비교자료로

선정하였다.

제주항의 표층퇴적물 중의 1998년의 BTs의 농도분포 자료와 본 연구의 농도 변화를 비교하여 보면, 뚜렷한 농도 증가를 보였는데, 1998년 농도에 비해 TBT는 1.9배, DBT 1.6배, MBT 6.5배로 증가하였으며 특히, JJ-2지점에서 MBT가 1998년보다 10배 이상 증가하였다. 이는 인근에 위치한 수리조선소의 영향이나 그 외 많은 요인들 뿐만 아니라 제주항의 입·출항 선박수와 톤수를 살펴보면 98년도에 선박수가 급격히 증가함에 따라 그에 대한 톤수도 급격히 증가하였음을 알 수 있고, 2001년까지 계속적으로 증가하고 있었다. 즉, 유기주석 화합물의 오염원이 선박에 칠해지는 방오페인트임이 밝혀진 바 선박수 및 선박 톤수의 증가는 그만큼 방오페인트 사용이 증가하였다는 것이고 많은 OTs가 해양으로 유입되었음을 시사한다.

3.3. 오염 시기

OTs가 최근에 유입되었는지 아닌지를 판단하기 위하여 부틸주석 분해지수(Butyltin Degradation Index, BDI)와 페닐주석 분해지수(Phenyltin Degradation Index, PhDI)가 이용된다(Díez 등, 2002). 분해지수는 TBT, TPhT와 그의 분해 산물인 DBT, MBT 및 DPhT, MPhT 사이의 비율로, Díez 등(2002)은 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.

본 조사지역의 제주항내 표층퇴적물 중의 BDI값은 2.2~3.6으로 오래 전에 TBT가 유입되어 분해되고 있는 것으로 추정된다.

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. 이들 방사성 동위원소는 반감기가 각각 30.2년 (^{137}Cs)과 22.3년(^{210}Pb)으로 비교적 짧아 시간규모가 100년 전후인 현생퇴적물의 퇴적속도 결정에 효과적으로 이용되고 있다.(Krishnaswamy 등, 1971).

정점 A의 주상퇴적물의 ^{210}Pb 의 농도는 깊이에 따라 뚜렷한 경향을 보이지 않음을 알 수 있었다. 정점 A의 OTs의 농도분포에 있어서도 깊이에 따라 각 화합물의 감소 경향은 나타나지 않았으며, ^{210}Pb 농도 역시 변화가 없는 값을 보이는 것으로 보아 퇴적물 교란에 의해 층이 혼합된 것으로 사료된다. 따라서 제주항,의 주상퇴적물에서의 퇴적속도를 구할 수 없어 OTs의 오염연대 추정이 불가능하였다.

3.4. 농도분포와 퇴적물 조성과의 상관성

제주항내의 퇴적물에서 OTs의 분포에 미치는 유기물의 영향을 평가하기 위하여 표층퇴적물 내 유기탄소 함량과 총 BT화합물 농도와의 상관관계를 검토한 결과 상관계수(r^2)가 0.4898로 가막만과 포항항 및 옥포만에서는 유의한 상관성($r^2=0.62$)을 보인 결과와 비슷하게 나타났다. 주상퇴적물에서의 깊이에 따른 유기탄소의 분포를 살펴보면, 깊이 4 cm에서 최고 값을 보인 BTs의 농도분포 양상과 유기탄소의 변화 양상이 일치하는 결과를 보였고, 전구

간에서의 TBT 및 BTs의 농도와 유기탄소 함량과 유의한 상관관계를 보였다.

표층퇴적물의 입도 분포를 역질(2mm 이상), 사질(0.063mm~2mm), 니질(0.063mm 이하)로 나누어 조사해 본 결과, 각각 3.7~76.0%(평균 35.0%), 17.5~67.4%(평균 40.0%), 3.6~45.0%(평균 24.0%)로 대부분 사질이 많이 분포하고 있었고, 가장 작은 입자인 니질은 3.6~45.0%(평균 24.0%)로 분포하고 있었다. 입도 분포에 따른 OTs의 함 안쪽인 JJ-1에서 함 밖(JJ-6)으로 나갈수록 니질 함량은 감소하는 반면, 역질의 함량은 증가하는 경향을 보였고, 사질은 거의 일정한 분포 양상을 보였다. 즉, 입자가 함 안쪽일수록 세립질 일 때, 유기주석화합물의 농도가 높게 분포하고 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

제주항내의 표층퇴적물과 주상퇴적물에서의 BTs의 농도는 대부분이 DBT와 MBT, PhTs는 주로 MPhT로 분포하고 있었으며, PhTs의 농도는 BTs보다 매우 낮거나 검출되지 않았다. 표층퇴적물 중의 각 화합물간의 상관계수(r^2)는 0.83 이상으로 높은 상관관계를 보여 DBT와 MBT는 TBT의 분해산물임을 말해주고 있으며, 1998년과 본 연구의 농도분포를 비교해본 결과 입출항 선박수가 증가함에 따라 농도도 높게 검출되는 유의한 상관관계를 보여 선박의 방오도료에서 용출된 TBT의 분해 이외에 DBT와 MBT의 다른 유입원은 무시할만한 것으로 사료된다. 제주항내 표층퇴적물 중의 BDI값은 2.2~3.6으로 오래 전에 TBT가 유입되어 분해되고 있는 것으로 추정되며, 주상퇴적물에 대한 오염연대 추정을 위해 ^{210}Pb 활동도 함량을 측정하였으나 거의 동일한 값을 보여 주상퇴적물에서는 퇴적속도를 구할 수 없어 연대측정이 불가능하였고, 이에 대한 지속적인 모니터링을 통한 체계적인 연구가 필요할 것으로 사료된다. 퇴적물 내 유기탄소 함량과 총 BTs 농도와의 상관관계를 검토한 결과 유의성 있는 상관성($r^2=0.4898$)을 보였으며, 농도분포와 입자크기와의 관계에서는 역질(Gravel), 사질(Sand), 니질(Mud)에 대해 니질 입자가 많이 분포하고 있는 지역에서 유기주석화합물의 농도도 높게 나타나, 세립한 입자가 많은 해역일수록 유기주석화합물의 농도도 높게 분포함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- 안이선, 1998, 제주항과 성산항내 유기주석화합물의 분포와 생물농축, 석사학위논문, 제주대학교.
- Alzieu, C., 1991, Environmental problems caused by TBT in France: Assessment, regulations, prospects, Mar. Environ. Res., 32, 7-17.
- Díez, S., M. Abalos., J. M. Bayona., 2002, Organotin contamination in sediments from the Western Mediterranean enclosures following 10 years of TBT regulation, Water Res., 36, 905-918.
- Krishnaswamy, S., D. Lal, J. M. Martin and M. Meybeck, 1971, Geochronology of lake sediments, Earth Planet. Sci. Lett., 11, 407-414.