

마산만의 Tributyltin 거동 및 물질수지 산정

김동명⁽¹⁾

Estimation of Transport and Mass balance of Tributyltin in Masan Bay

by
Dong-Myung Kim⁽¹⁾

요 약

마산만에 대하여 stella 프로그램을 이용한 Tributyltin 모델을 구축하였으며, 민감도 분석 및 물질수지를 산정하여 수질관리의 기초자료로 제공하였다. 민감도 분석결과 수층과 유기 입자 내 Tributyltin의 경우는 침강속도와 분배계수에 가장 큰 영향을 받는 것으로 나타났으며, 식물플랑크톤 체내의 Tributyltin의 경우는 식물플랑크톤의 생물농축계수가 가장 큰 영향을 미치는 인자로 나타났다. 따라서 추후의 Tributyltin에 대한 모델 적용 시에는 이들 계수에 대한 정밀한 고찰이 필요할 것으로 사료된다. 대상해역의 Tributyltin 현존량은 수층의 Tributyltin량이 3.29×10^4 g, 플랑크톤 체내의 Tributyltin량이 1.16×10^2 g, 입자상 유기물내의 Tributyltin량이 3.17×10^3 g로 나타났다. 상간의 전환경로는 입자상 유기물로 분배되는 경로가 1.64×10^3 g/day로 가장 크게 나타났으며, 다음이 저질로의 침전으로 1.52×10^3 g/day이었으며 외해로의 유출이 1.32×10^3 g/day로 나타났다.

Abstract

It was performed to estimate the sensitivity analyses and mass balance for tributyltin in Masan Bay, using the model builded by stella program. The results of the sensitivity analysis for dissolved tributyltin and tributyltin in the particulate organic carbon showed that not only organic carbon partition coefficient but also settling rate is important. In the case of tributyltin in phytoplankton, bioconcentration factor of phytoplankton is most important. The results of the mass balance showed that standing stocks of tributyltin in water, in phytoplankton and in particulate organic carbon are 3.29×10^4 g, 1.16×10^2 g and 3.17×10^3 g, respectively. In the case of flux, partition to particulate organic carbon showed most high value, 1.64×10^3 g/day, and next were deposition to sediment, 1.64×10^3 g/day and transportation to open sea by tide, 1.64×10^3 g/day.

1. 서 론

유기주석 화합물(Tributyltin, TBT)은 방오도로

로써 널리 사용되어 왔으나 복족류에 Imposex를 일으키는 등 생태계에 대한 악영향이 문제시 되어 유럽, 미국, 일본 등 선진국을 중심으로 그

(1) 정회원, 일본국립환경연구소 화학물질 환경리스크 연구센터

사용이 규제 받고 있는 물질이다. 특히, 선박운항 및 수산양식(또는 굴양식)이 활발한 연안에서는 유기주석 화합물의 오염으로 인한 생태계에의 영향이 클 것으로 예상된다. 이러한 유기주석 화합물의 평가 및 관리를 위해서는 동 화합물의 해양환경중의 거동 및 운명에 대한 정량적인 파악이 필요하다.

유기주석화합물에 대한 국내 연구경향으로는 강[1995], 심[1996], Cho[1996, 1997] 및 설[1999] 등에 의해 진해만, 여수주변 해역 등에서의 오염 상태에 관한 연구 결과가 보고되고 있다. Tributyltin의 환경 중 운명을 예측하는 모델로는 Dynamic Pseudo Two-Dimensional Link-Node Model(Seligman et al.[1987]), 渡辺[1994]의 환경동태모델, 趙[1993]의 2층 비보존계의 박스 모델 등이 있으며, 국내에서는 최[2000]와 해양수산부[2001] 등이 진해만의 유기주석 화합물질 오염상태와 비보존계 박스 모델의 적용에 대

하여 연구한 바가 있다. 앞선 연구에서 적용된 모델은 수층에서 생물계 내로의 Tributyltin 이동량이 생물체내에만 반영하도록 되어 있었으며, 본 대상해역내의 Tributyltin 거동의 정량적인 파악을 위하여 필요한 물질수지 계산에 관한 연구는 아직 없었다.

국내외의 물질수지에 관한 연구에 대해 살펴보면 Hidetaka et al.[1986]이 box 모델을 사용하여 열수지와 산소수지에 관하여 연구하였으며, Masao et al.[1988]이 하구에서의 영양염 이동과 물질수지에 관하여 연구하였다. Teruaki et al.[1987]의 성층이 발달한 만에서 용존무기질소와 용존산소의 물질수지에 관한 연구와, Tetsuo et al.[1993]의 탄소수지에 관한 연구 등이 있다. 국내에서는 최[1991]가 Qual 2E모델을 사용하여 낙동강 하구에 대하여 BOD 수지와 용존산소수지를 산정하였고 김[1998]이 물질순환모델을 사용하여 마산만의 영양염 수지를 산정하였다. 그

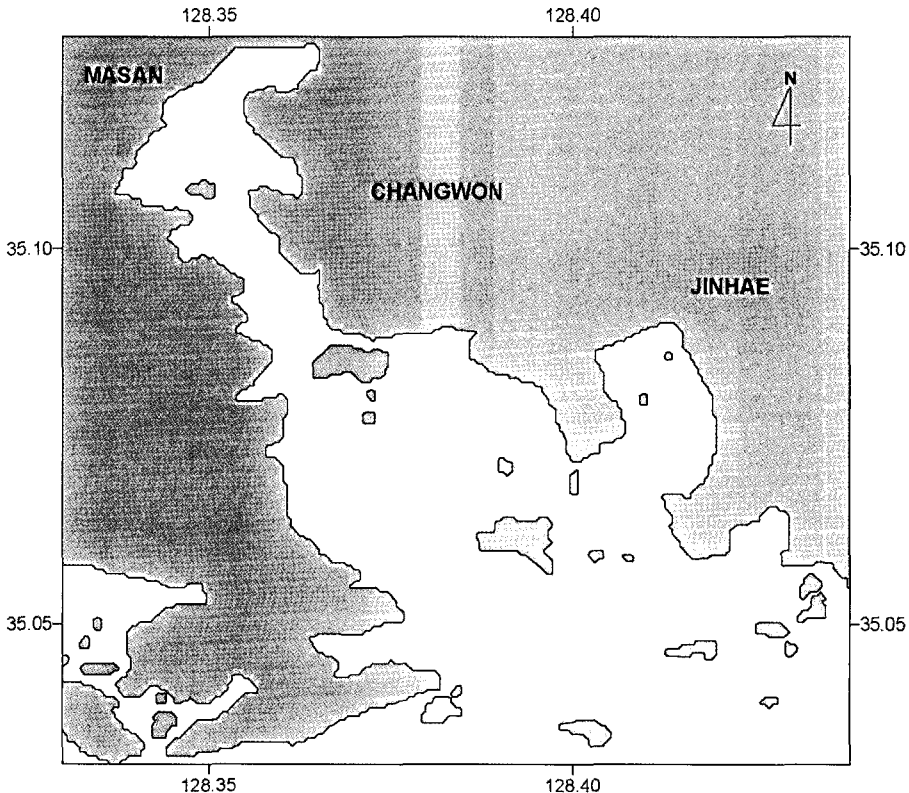


Fig. 1 Map of the modeling region.

러나 해역에서의 Tributyltin 물질수지에 관한 연구는 거의 없었다.

본 연구에서는 stella 프로그램을 이용한 모델을 구축하여 민감도 분석 및 물질수지를 산정하여 수질관리의 기초자료로 제공하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 대상해역

본 연구의 대상해역은 마산만과 행암만을 포함한 부도 남단까지의 해역으로 넓이 약 91.77 Km², 평균수면 하 해수용적 약 1.08Km³, 평균수심 약 11.2m의 수심이 얕고 폭이 좁으며 지형의 굴곡이 심하고 해수의 교환이 적은 폐쇄성 해역

이다(Fig. 1).

2.2 모델의 구성

Stella 프로그램을 이용하여 구축한 모델의 모식도는 Fig. 2에 나타내었다.

내만으로 유입되는 Tributyltin 부하는 하천으로부터의 유입부하와 항구로부터의 유입부하를 고려하였다. 내만으로 유입된 유기주석 화합물은 이류, 확산되면서 화학적, 생물학적 과정을 거치게 되는데 본 모델에서는 외해로의 유출과 유기입자에 대한 흡착과 탈착, 생물에 대한 섭취와 농축 및 분비, 대기로의 휘발, 저질로의 침전, 수층과 저질에서의 생분해 등을 고려하였다.

상태함수는 용존 Tributyltin, 입자상 유기물질 내의 Tributyltin, 식물플랑크톤체내의 Tributyltin,

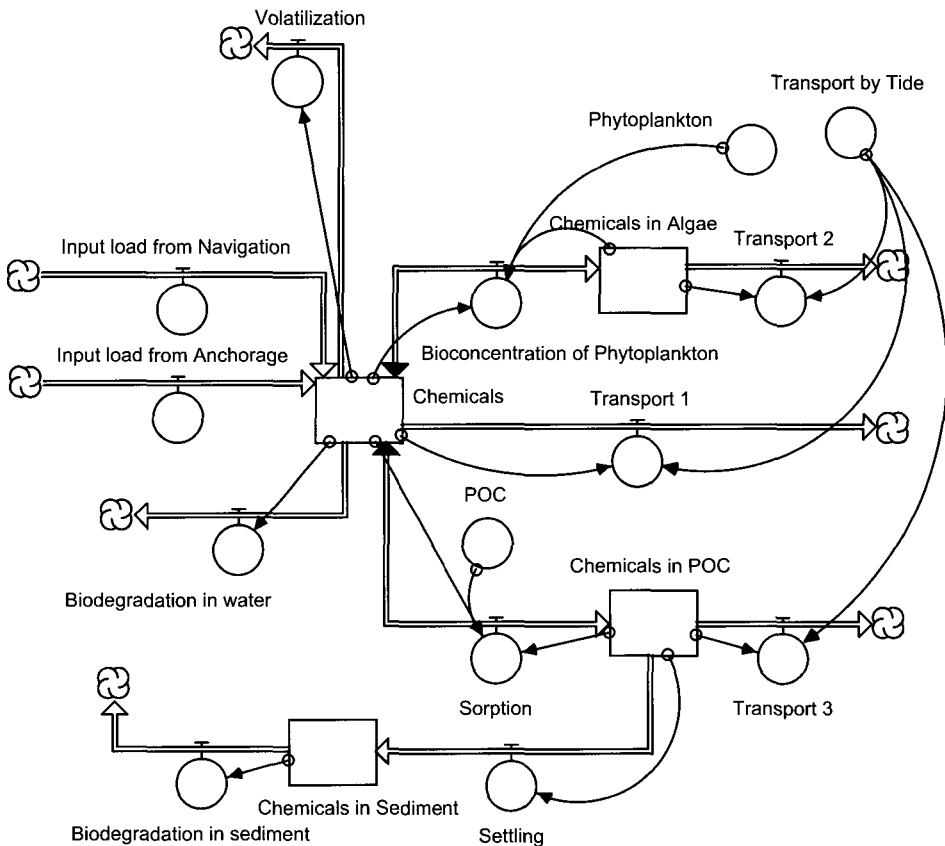


Fig. 2 The conceptual diagram of tributyltin cycle in the model.

Table 1 Equations for the model Fig. 2.

Chemicals(t) = Chemicals(t - dt)
+ (Input load from Anchorage + Input load from Navigation
- Volatilization - Sorption - Transport 1 - Bioconcentration of Phytoplankton
- Biodegradation in water) * dt
Chemicals in Algae(t) = Chemicals in Algae(t - dt)
+ (Bioconcentration of Phytoplankton - Transport 2) * dt
Chemicals in POC(t) = Chemicals in POC(t - dt)
+ (Sorption - Settling - Transport 3) * dt
Chemicals in Sediment(t) = Chemicals in Sediment(t - dt)
+ (Settling - Biodegradation in sediment) * dt
Bioconcentration of Phytoplankton
= Chemical uptake rate of phytoplankton * Chemicals * Phytoplankton
- Loss rate * Chemicals in Algae*Phytoplankton
Biodegradation in water = Degradation rate in water * Chemicals
Biodegradation in sediment = Degradation rate in sediment * Chemicals in Sediment
Settling = Settling rate * Chemicals in POC
Sorption = Adsorption rate of organic carbon*Chemicals*POC
- Desorption rate of organic carbon*POC*Chemicals in POC
Transport 1 = Transport rate by tide * Chemicals
Transport 2 = Transport rate by tide * Chemicals in Algae
Transport 3 = Transport rate by tide * Chemicals in POC
Volatilization = Volatilization rate * Chemicals
Input load from Anchorage
Input load from Navigation
Transport by Tide
Phytoplankton = Standing stock of phytoplankton
POC = Standing stock of particulate organic carbon
INIT Chemicals = Initial concentration of dissolved chemicals
INIT Chemicals in Sediment = Initial concentration of chemicals in sediment
INIT Chemicals in phytoplankton = Initial concentration of chemicals in phytoplankton
INIT Chemicals in POC = Initial concentration of chemicals in POC

Table 2 The parameters used in the model Fig. 2.

Definition	Unit	Value
Volume	m ³	1.081×10 ⁹
Average depth	m	1.178×10 ¹
Area	m ²	9.177×10 ⁷
Cross sectional area	m ²	9.915×10 ⁴
Transport by tide	m ³ /day	4.321×10 ⁷
Input load form navigation	kg/day	0.096
Input load form anchorage	kg/day	3.898
Settling rate of particulate organic matter	g/(m ² day)	27.0
Bioconcentration factor of phytoplankton		2.000×10 ⁴
Chemical uptake rate of phytoplankton	L/(kg day)	1.081×10 ⁴
Losses from skin surface, excretion and chemical metabolism	day ⁻¹	5.406×10 ⁻¹
Organic-carbon partition coefficient		1.080×10 ⁵
Adsorption rate of organic carbon	L/(kg day)	7.027×10 ⁵
Desorption rate of organic carbon	day ⁻¹	6.507×10 ⁰
Transfer coefficient to Air	m/day	0.157
Degradation rate in water	day ⁻¹	0.018
Degradation rate in sediment	day ⁻¹	0.007

저질층의 Tributyltin 등을 고려하였다. 본 모델에 적용된 식은 Table 1에 나타내었다.

2.3 입력인자 선정

본 연구에 적용된 입력인자는 Table 2에 나타내었다.

대상해역 외부로의 해수 교환량은 김 등[1998]의 연구결과로부터 선정하였다. 대기로의 유출계수는 최[1999]가 진해만에 대하여 적용한 0.157m/day를 이용하였으며, 유기물질의 침강속도와 분해상수, 생물농축계수, 분배계수 등은 조[1993]와 최[1999] 및 해양수산부[2001] 등의 자료를 이용하여 선정하였다. 그 밖의 입력인자는 이

상의 자료와 본 대상해역에 대하여 김[1998]이 생태계 시뮬레이션 시 적용한 값들을 참고하여 보정 작업을 통해 선정하였다.

해역에서의 Tributyltin 유입부하는 그 용도의 특성상 주로 선박의 방오도료로부터의 용출을 생각할 수 있으며 조선소등의 선박 제조 및 수리공정, 선박의 항행 및 정박과정을 들 수 있다. 마산만에는 마산항과 진해항이 있으며, 마산항의 경우 동부 경남의 중심 항구로 창원공단, 마산, 진해 등의 산업과 관련한 선박 운항 및 정박이 비교적 활발한 항만이며 외항선이 연간 전체 입항톤수인 18,443,344톤의 약 77%를 차지하고 있는 산업항이라고 볼 수 있다(해양수산부[2001]). 산업항의 경우 선박정박 및 항행으로부터의 유입이 유입원의

대부분을 차지한다(조[1993]). 따라서 본 연구에서는 출입항 선박으로부터의 용출로 인한 유입원만을 고려하여 유입부하를 추정하였다.

유입량을 $W_s(t/d)$ 로 하고, 용출속도를 $\beta(\mu g/cm^2/d)$, 선체의 침수면적을 $A_s(m^2)$, 정박기간을 $T_s(d)$ 라 하면 유입량은, $W_s(t/d) = (10^{-8}) \times \beta(\mu g/cm^2/d) \times A_s(m^2) \times T_s(d)$ 로 나타낼 수 있다. 용출속도 및 침수면적의 계산에 대하여는 조[1993]의 방식에 따랐으며, 정박기간의 추정에 대하여는 선박의 접안으로부터 하역에 걸리는 시간 1.5일(Henderson[1986])과 화물을 싣고 떠나는 시간을 고려하여 약 3일로 하였다. 이렇게 하여 추정한 Tributyltin의 총 유입량은 약 3.994kg/day로 나타났다.

3. 결과 및 고찰

3.1 모델재현 및 민감도 분석

모델의 적용성을 검토하기 위해서 계산된 Tributyltin의 농도를 Fig. 3에 나타내었다. 수층과 유기물질, 식물 플랑크톤 체내의 Tributyltin 농도는 비교적 빠른 시간 내에 안정되었으나, 저질내의 Tributyltin 농도는 상대적으로 긴 계산 시간 후에 안정한 값을 나타내었다. 계산결과 수층의 Tributyltin 농도는 30.37ng/L, 저질의

Tributyltin 농도는 0.059ug/kg로 나타나 각각의 실측평균농도인 31.20ng/L 및 0.055ng/kg와 비교해 볼 때 재현상태는 양호한 것으로 나타났다.

모델 보정에 적용된 계수값에 대하여 각 계수값의 50%에 해당하는 값을 증감시켰을 때 나타나는 상태함수 결과값의 변동량으로 계수의 민감도를 분석하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 즉, 민감도 분석의 결과값이 큰 경우일수록 상태함수의 농도결정에 미치는 영향이 커지는 것을 나타낸다.

수층의 용존 Tributyltin의 경우 침강속도와 분배계수의 증감에 따른 농도변화가 10%이상으로 크게 나타났으며, 다음으로 분해계수, 휘발율, 식물플랑크톤의 농축계수의 순으로 나타났다. 유기입자내의 Tributyltin과 저질층의 Tributyltin 경우도 용존 Tributyltin과 같은 경향을 나타내었다. 따라서 이들의 경우는 침강속도와 분배계수의 정밀한 고찰이 필요한 것으로 나타났다.

식물플랑크톤 체내의 Tributyltin의 경우는 식물플랑크톤의 생물농축계수의 증감에 따른 농도변화가 40%이상 나타나 가장 큰 영향을 미치는 인자로 나타났다.

3.2 Tributyltin 물질수지

모델을 이용하여 계산된 결과를 바탕으로 계산된 마산만의 Tributyltin 물질수지를 Fig. 4에 나

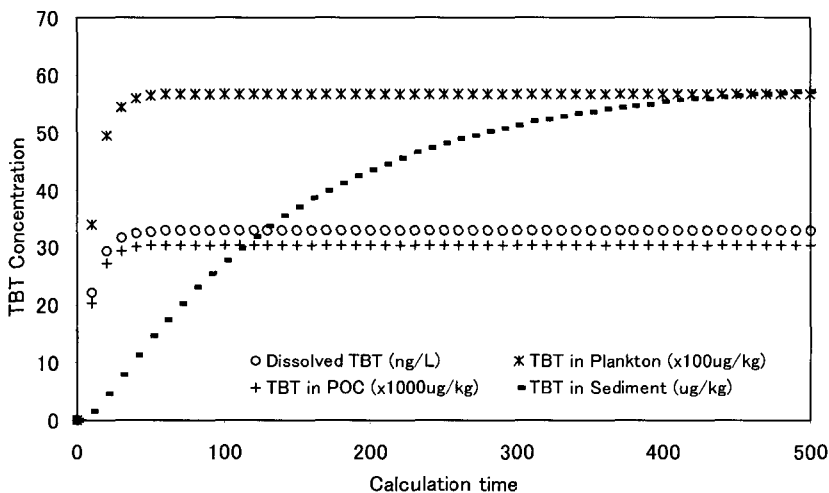


Fig. 3 Simulated tributyltin concentration using model.

Table 3 The sensitivity analysis of tributyltin concentration by change of coefficients value.

Item	The changes of Tributyltin (%)			
	in Water	in Plankton	in POC	in Sediment
Bioconcentration factor of Plankton × 0.5	-0.05	44.94	-0.05	-0.04
Bioconcentration factor of Plankton × 1.5	0.06	-48.17	0.06	0.06
Biodegradation rate × 0.5	-6.90	-6.90	-6.90	-6.36
Biodegradation rate × 1.5	8.00	8.00	8.00	7.40
Organic carbon partition coefficient × 0.5	-15.53	-15.53	22.20	20.69
Organic carbon partition coefficient × 1.5	-	-	-	-
Settling rate × 0.5	-14.54	-14.54	-17.35	22.36
Settling rate × 1.5	22.27	22.27	26.58	-34.14
Volatilization rate × 0.5	-5.19	-5.19	-5.19	-4.78
Volatilization rate × 1.5	5.79	5.79	5.79	5.36

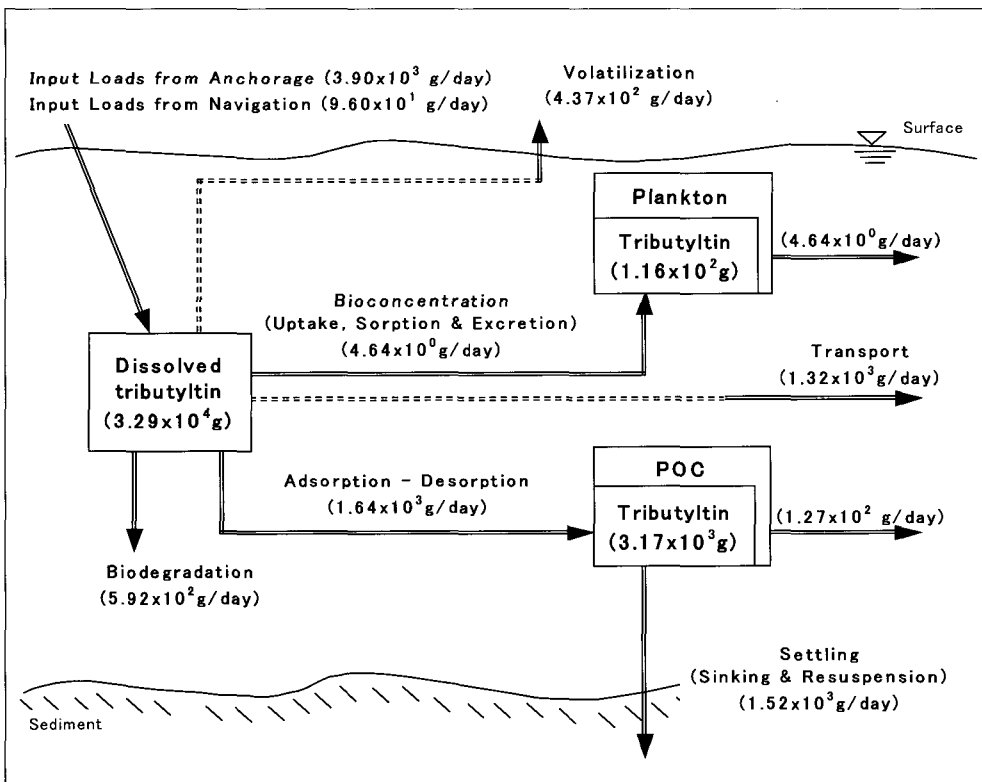


Fig. 4 The mass balance of tributyltin in Masan Bay using modeling results.

타내었다.

대상해역의 Tributyltin 현존량은 수층의 Tributyltin량이 $3.29 \times 10^4 \text{g}$, 플랑크톤 체내의 Tributyltin량이 $1.16 \times 10^2 \text{g}$, 입자상 유기물내의 Tributyltin량이 $3.17 \times 10^3 \text{g}$ 로 나타났다.

용존 Tributyltin의 경우는 입자상 유기물로 분배되는 경로가 $1.64 \times 10^3 \text{g/day}$ 로 가장 크게 나타났으며, 다음이 외해로의 유출이 $1.32 \times 10^3 \text{g/day}$, 수층에서의 분해가 $5.92 \times 10^2 \text{g/day}$, 대기로의 휘발이 $4.37 \times 10^2 \text{g/day}$ 등의 순서로 나타났다.

외해로 Tributyltin 유출은 용존 형태로 유출되는 양이 $1.32 \times 10^3 \text{g/day}$ 로 가장 크게 나타났으며, 유기입자에 분배되어 유출되는 양이 $1.27 \times 10^2 \text{g/day}$, 식물플랑크톤 체내로 축적되어 유출되는 양은 $4.64 \times 10^0 \text{g/day}$ 로 나타났다.

4. 결 론

모델 계산결과 수층과 저질의 Tributyltin 농도 재현상태는 양호한 것으로 나타났다.

수층과 유기입자내의 Tributyltin의 경우는 침강속도와 분배계수에 가장 큰 영향을 받는 것으로 나타났으며, 식물플랑크톤 체내의 Tributyltin의 경우는 식물플랑크톤의 생물농축계수가 가장 큰 영향을 미치는 인자로 나타났다. 따라서 추후의 Tributyltin에 대한 모델 적용시에는 이들 계수에 대한 정밀한 고찰이 필요할 것으로 사료된다.

대상해역에 대한 물질수지 계산결과 Tributyltin 현존량은 수층, 입자상 유기물, 플랑크톤 체내의 순서로 나타났다. 상간의 전환경로는 입자상 유기물로의 분배가 가장 크게 나타났으며, 외해로의 유출은 용존 형태로 유출되는 양이 $1.32 \times 10^3 \text{g/day}$ 로 가장 크게 나타났다.

참고문헌

[1] 강성현, 1995, “진해만에 서식하는 해산 이매패류와 복족류의 독성유기오염물질 생물농축과 오염스트레스의 영향”, 서울대학교 이학박사 학위논문, 96~121.
 [2] 김동명·박철길·김종구, “물질순환모델을 이

용한 마산만의 질소, 인 수치 산정”, 한국환경과학회지, 7(6), 833~843.

[3] 설순우, 1999, “광양만의 대수리 중에 발견하는 임포섹스 현상 및 유기주석 오염에 관한 연구”, 여수대학교 대학원 이학석사 학위논문, pp. 65.

[4] 심원준, 1996, “진해만내 트리부틸주석과 트리페닐주석의 오염 및 생물농축”, 서울대학교 대학원 이학석사 학위논문, 1~89.

[5] 조현서, 2000, “우리나라 연안패류의 유기주석 함량 모니터링”, 식품의약품안전청, pp. 105.

[6] 최영찬, 1991, “낙동강 하류의 부영양화 모델링에 관한 연구”, 부산수산대학교 대학원 박사학위논문.

[7] 최희구, “진해만에서 부틸주석화합물의 거동 예측”, 부경대학교대학원 공학박사 학위논문, pp. 124.

[8] 해양수산부, 2001, “내분비계 장애물질이 유용수산자원에 미치는 영향에 관한 연구”, 277~308.

[9] Cho, H. S., Seol, S. W., Horiguchi, T. and Lee, S. H., 1997, Organotin Contaminations and imposex in *Thais clavigera* on the coastal area of Korea, Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) 18th Annual Meeting, San Francisco.

[10] Cho, H. S., Horiguchi, T., Shiraiishi, H., Shibata, Y. and Morita, M., 1996, Organotin Contaminations around Yosu Peninsula, Southern Coastal Area of Korea, Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) 17th Annual Meeting, Washington D.C.

[11] Hidetaka Takeoka, Tadashi Ochi, Kazuhiko Takatani, 1986, The Anoxic Water Mass in Hiuchi-Nada, Part 2. The Heat and Oxygen Budget Model. J. Oceanol. Soc. Jpn, 42, 12~21.

[12] Masao Ukita, Hiroshi Nakanishi, Masahiko Sekine, 1988, Study on Transport and Material Balance of Nutrients in Yamaguchi Estuary (Japan). Wat. Sci. Tech. Vol. 20, 199~210.

[13] Seligman, P. F., C. M. Adema and P. M. Stang. 1987. Monitoring and prediction of tributyltin in the Elizabeth River and Hampton

Roads, Virginia. Oceans '87, 1357~1363.

[14] Teruaki Suzuki and Yasuo Matsukawa, 1987, Hydrography and Budget of Dissolved Total Nitrogen and Dissolved Oxygen in the Stratified Season in Mikawa Bay, Japan. J. Oceanol. Soc. Jpn, 43, 37~48.

[15] Tetsuo Yanagi, Toshiro Saino, Takashi Ishimaru, Shin-ichi Uye, 1993, A Carbon Budget in Tokyo Bay. J. Oceanography, 49, 249~256.

[16] 渡邊信久, 1994, 有機スズ化合物の環境動態に関する研究 -船底塗料,防汚剤に使用されるトリブチルスズを中心として-, 京都大學工學博士學位論文, 134~162.

[17] 趙顯書, 1993, リスク分析に基づいた有害化學物質の環境曝露の評価に関する研究, 大阪大學工學博士學位論文, 121~155.