

제주도 항만내 유기주석화합물의 분포와 생물농축

감상규, 안이선*, 조은일, 최광식¹

제주대학교 환경공학과,¹제주대학교 증식학과

1. 서론

유기주석화합물은 1936년 상업화된 이후 사용량과 사용범위가 급증하여 PVC 안정제, 각종 플라스틱 안정제, 산업용 촉매, 살충제, 살균제, 목재의 보존제 등으로 이용되고 있다. 해양내 유기주석화합물의 직접적인 오염원은 선박의 부착생물을 제어하기 위한 선저도료로 여기에 사용되는 유기주석화합물은 저농도에서도 복족류에 Imposex(생식기구이상)을 일으키는(Bryan et al., 1986; Horiguchi et al., 1994; Ten Hallers-Tjabbes, 1994) 등 수중생물에 대한 독성이 아주 강한 물질로 알려져 있다(Alzieu, 1986; Laughlin, 1986; Waldoc et al., 1983). 이러한 유기주석화합물에 대해서 프랑스와 미국, 노르웨이에서는 선체길이 25m이하의 선박에 사용금지를 시켰으며, 스위스, 독에서는 담수에서의 사용을 전면 금지시켰다 (Huggett et al., 1992). 이렇게 선진국에서는 유기주석화합물의 오염을 인식하여 사용규제 조치를 취하고 있지만 국내에서는 어떠한 규제도 내려져 있지 않은 상태이고, 현황조사 또한 진해만, 광양만 및 옥포만 등에서 90년대 들어서야 연구가 이루어졌을 뿐이다.

따라서 선박에 의한 오염으로 대두되고 있는 유기주석 화합물에 대해 다른 선진국과 같은 사용규제에 필요한 전국적인 자료가 필요한 만큼 유기주석 화합물의 오염현황을 조사하여 해수 중에서의 거동 및 생태계에 미치는 악영향을 파악함과 아울러 종합적인 관리방안을 연구할 필요가 있다. 본 연구에서는 사전조사로서 제주도 항만(제주항, 성산항)내에서 유기주석화합물의 분포, 거동 및 생물에 미치는 영향을 검토하기 위하여 선박의 정박위치로부터 여러 지점의 해수 및 퇴적물을 채취하여 농도분포를 살펴보고, 수중의 생물을 채취하여 농도분포 및 생물에 미치는 영향을 검토하였다. 또한 퇴적물 및 생물체에서 영향을 미치는 요인을 파악하여 이들과의 상관성을 검토하였다.

2. 재료 및 실험 방법

유기주석화합물은 tributyltin(TBT), dibutyltin(DBT), monobutyltin(MBT), triphenyltin(TPhT), diphenyltin(DPhT), monophenyltin(MPhT)으로 n-Hexane에 녹여 사용하였다.

시료는 1998년 3월, 6월, 8월에 제주항 13개 정점 및 성산포항 19개 정점에서 해수 와 퇴적물을 채취하여 실험을 행하였다. 해수는 수면 하 30cm지점에서 5L 채수 하였고, 퇴적물은 van Veen Grab을 이용하여 채취하였다. 생물체는 항구주변에 서식하는 대수리, 군부, 삿갓조개를 채취하였다. 생물체는 패각을 제거한 후 막자사발로 균질화 한 후 동결 건조하였고, 퇴적물은 40℃ 건조기에서 건조시킨 후 시료로 사용하였다.

생물체는 원심분리관에 $1 \pm 0.01\text{g}$ 씩 담아 표준물질로서 tetrabutyltin을 넣은 후 1:1 염산을 10mL 넣어 30분간 방치한 후 0.05% tropolone이 함유된 hexane을 30mL넣고, 진탕기로 3시간동안 진탕 후 원심분리 시킨 후 2mL의 유기용매 층을 유리시험관에 옮겨 담고. 여기에 2M hexylmagnesium bromide를 $250\mu\text{L}$ 넣고 15초간 vortex로 섞어주고 20분간 방치한 후 0.4N 황산을 4mL 첨가하여 반응을 종료시키고 4000rpm에서 원심 분리한 후 유기용매 층을 florasil column에 통과시켰다. 질소가스 아래에서 완전히 날려보낸 후 $200\mu\text{L}$ 의 hexane을 가하여 GC-FPD로 분석하였다. 지질은 20mL의 유기용매 층을 무게를 측정된 알루미늄 호일에 넣은 후 공기 중에서 48시간 건조시킨 후 전후 무게 차를 측정하였다. 퇴적물은 $5 \pm 0.01\text{g}$ 을 원심분리관에 취하여 추출과정에서 0.05% tropolone이 함유된 hexane 20mL를 넣고 추출을 행하는 것 이외에는 생물체의 분석과정과 동일하게 수행한다. 해수는 염산을 사용하여 pH 2~3이 되도록 한 후 해수 1L당 0.05% tropolone-hexane을 사용하여 총 해수 5L를 추출하고, 회전증발농축기를 이용하여 2mL로 농축시킨 후 생물체의 분석과정과 동일하게 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

제주항 및 성산항의 유기주석 화합물의 영향을 알아보기 위하여 퇴적물 및 해수 주변 생물 중에 대한유기주석화합물을 측정된 결과 어류나 이매패류에 있어서 피해를 나타내고 있는 TBT는 해수, 퇴적물, 생물체 대부분에서 검출되었으며, 그 농도 범위는 성산항 해수에서는 $\text{ND} \sim 0.042\mu\text{g/L}$, 저질은 $0.011 \sim 0.51\mu\text{g/g}$, 생물체에서는 $0.0098 \sim 0.078\mu\text{g/g}$ 이었고, 제주항 해수에서는 $0.001 \sim 0.041\mu\text{g/L}$, 저질에서는 $0.018 \sim 0.483\mu\text{g/L}$, 생물체에서는 $0.161 \sim 0.39\mu\text{g/g}$ 범위로 검출되었는데, 국내에서 조사된 지점과 비슷한 농도 범위를 나타내고 있다.

퇴적물에서는 긴 반감기로 인하여 유기주석 화합물 중 TBT가 주를 이루고 있고, 이에 반해 해수에서는 TBT 이외에 DBT, MBT가 주를 이루고 있었는데, 이는 수중에서의 광분해 및 생물 중에 의한 분해 등으로 인한 TBT의 빠른 분해에 의한 것으로 사료된다.

퇴적물 및 생물 중에서 유기주석화합물의 분포와 농축 각각의 영향을 미칠 것으로 예상되는 C, H, N 및 지질함량은 뚜렷한 상관성이 없는 것으로 나타났

다(Shim, 1996). 생물 중에서는 해수와 퇴적물에서와는 다르게 TPhT 함량이 높게 나타났는데 이는 생물체 내에서의 낮은 분해능 및 긴 반감기에 의한 것으로 사료된다.

4. 참고문헌

Bailey, S.K. and Davies, I.M., 1989. The effects of tributyltin on dogwhelks (*Nucella lapillus*) from Scottish coastal waters. J. Mar. Biol. Ass. U.K. 69: 335-354.

de Mora, S.J., Stewart, C. and Phillips, D., 1995. Sources and rate of degradation of tri(n-butyl)tin in marine sediments near Auckland, New Zealand. Mar. Poll. Bull. 30(1): 50-57.

Gibbs, P.E., Bryan, G.W., Pascoe, P.L. and Burt, G. R., 1987. The use of the dog-whelk, *Nucella lapillus*, as an indicator of tributyltin(TBT) contamination. J. Mar. Biol. Ass. U.K. 67: 507-523.

Park, M. O., Y. H. Hahn and Shugui. Dai. 1996. Occurrence of butyltin compound in seawater, sediment and biosamples from the south coast of Korea. Proceedings of the Sixth(1996)-Internation Offshore and Polar Engineering Conference.