

제주도 서귀포항내 퇴적물 중의 부틸주석화합물의 분포 특성

이 민 규^{*}·최 영 찬^{**}·고 병 철·감 상 규
제주대학교 토목환경공학전공, ^{*}부경대학교 응용화학공학부,
^{**}제주대학교 해양생산과학전공
(2005년 12월 3일 접수; 2005년 12월 26일 채택)

Distribution Characteristics of Butyltin Compounds in Sediments inside Seogwipo Harbor of Jeju Island, Korea

Min-Gyu Lee^{*}, Young-Chan Choi^{**}, Byung-Churl Ko and Sang-Kyu Kam

Division of Civil & Environmental Engineering, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea

Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

Division of Applied Marine Sciences, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea

(Manuscript received 3 December, 2005; accepted 26 December, 2005)

Butyltin compounds (BTs), namely tributyltin (TBT), dibutyltin (DBT) and monobutyltin (MBT), were measured in surface and core sediments collected in 2001 inside Seogwipo Harbor, in order to evaluate their distribution characteristics. Seogwipo Harbor is one of major harbors of Jeju Island where a lot of shipping occurs and is designated as a trade port by the Korea Maritime and Port Law. BTs were detected in surface and core sediments of all stations and their concentrations in surface sediments were low, compared with those in other sites of domestic and foreign countries. The main species among BTs was MBT, although there was a little difference with a survey site in surface sediments and in core sediments with depth. No or low correlations were obtained between organic matter or particles size of surface and core sediments and total BTs, indicating that these factors did not affect the distribution of BTs. It was estimated that more complex factors including BTs loads and surrounding sedimentary environments, affect 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 indices ($[DBT] + [MBT]/[TBT]$) in surface sediments were in the range of 2.0~3.8 (mean 3.0), indicating that the parent compound, TBT, were inflowed into the surface sediments a long years ago, degraded and deposited. The sedimentation age of BTs contaminated core sediments could not estimated because the content of ^{210}Pb activity were nearly all the same and so the sedimentation rate could not obtained.

Key Words : Butyltin compounds (BTs), Seogwipo Harbor, Surface and core sediments, Butyltin degradation indices (BDI), Sedimentation age

1. 서 론

배타적 경제수역 설정에 따라 각국은 자국 연안의 수산생물의 생산을 증대시키기 위해 바다 목장화 사업, 유용 어패류의 방류사업, 어초 설치, 속성

장 및 환경 내성 어류의 개발, 외국으로부터의 종 혼란 어패류의 이식 제한, 새로운 먹이생물 개발 및 양식 기술의 개발과 같은 사업을 활발히 진행시키고 있으나¹⁻³⁾, 해양은 나날이 각종 독성물질에 의해 어장 환경이 나빠지고 있다. 해양 독성물질들을 살펴보면, 전기 절연체로 사용되는 PCB (polychlorinated biphenyl), 제초제 및 살충제와 같은 농약, 원유와 그 수용성 성분, 카드뮴·구리·수은 등과 같은 중금속과 방오도로로서 유기주석화합물(organotin

Corresponding Author : Sang-Kyu Kam, Division of Civil & Environmental Engineering, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea
Phone: +82-64-754-3444
E-mail: sakyukam@cheju.ac.kr

compounds, OTs) 등으로 이들은 생태계에 잔존하면서 먹이사슬을 통하여 생체 내에 축적되어 생체 내의 섬세한 호르몬계에 영향을 줌으로써 어패류 및 인간의 정상적인 생리 작용을 저해하거나 교란시키고 있다⁴⁾.

OTs는 농업, 산업에 다양하게 이용되고 있는 유기금속화합물 중의 하나로서, 주석에 1-4개의 유기그룹이 결합된 화합물이며 유기그룹의 종류와 수에 따라 다양한 성질을 나타내어 PVC 안정제, 산업용 촉매, 살충제, 살균제, 목재의 보존제 등으로 이용되고 있다^{5,6)}. 이 중 트리부틸주석(TBT, tributyltin)은 OTs 중 가장 독성이 강하며 우수한 살충효과로 인하여 농약, 목재의 보존제로 사용되고 있으며 또한 수산분야에서 해수에서 수화에 의해 서서히 용출되어 수중 생물의 부착을 억제하는 뛰어난 부착방지 효과때문에 방오도료로서 선박, 해양구조물 및 어장에 사용되는 양식 관련 시설물과 정치망 어구 등에 사용되고 있다^{7,8)}. 그리고 모노부틸주석(MBT, monobutyltin)과 디부틸주석(DBT, dibutyltin)은 PVC의 안정제, 실리콘 및 폴리우레탄 발포제 등으로 사용되고 있는데⁹⁾, 이는 도시하수 또는 산업폐수로부터 하천을 통해 해양환경으로 유입될 수 있다.

수 중에서 방오도료로부터 용출된 TBT는 광분해와 생물분해를 거치면서¹⁰⁾ 부유물질과 퇴적물에 흡착되고 생물체에 축적된다¹¹⁻¹³⁾. 이 화합물이 생물체에 축적되면 굴의 성장 억제와 기형유발¹⁴⁾, 치패 성장에 부정적 영향¹⁵⁾, 그리고 복족류에 임포섹스 유발^{12,13,16)} 등 많은 악영향을 나타낸다. 따라서 세계 각국에서는 이미 TBT사용을 금지하거나 사용량을 제한하는 법규를 제정하여 환경오염에 적극 대처하고 있으며, 국내에서는 유해화학물질관리법에 수산화 트리알킬주석과 그 염류 및 그 중 하나를 0.1% 이상 함유한 혼합물질에 대하여 2002년 7월 환경부 고시로 제조·수입 또는 사용을 제한하는 취급제한 유독물로 지정하여 선박법으로서 외항정기여객운송사업, 외항부정기여객운송사업, 외항정기화물운송사업, 외항부정기화물운송사업과 어선법에 의한 해외수역을 조업구역으로 하는 어업에 사용되는 선박을 제외한 모든 선박 및 해양오염방지법에 의한 해양시설과 항만법에 의한 구조물 또는 시설물, 어망, 어구의 방오도료용, 산림법에 의한 목재방부처리용 냉각수살균제용으로는 제조·수입 또는 사용을 규제하고 있다¹⁷⁾. 이러한 규제로 해수, 연안 퇴적물 및 생물체에서의 TBT농도가 현격히 감소하였으나 규제 후에도 수년간 퇴적층에 농축된 TBT의 재용출로 인해 해수 중 잔류농도가 계속 관측되고 있는 실정이다^{18,19)}.

해양환경에서 OTs에 대한 분포 연구는 주로 퇴

적물을 대상으로 수행되고 있는데, 이는 OTs가 물에 대해 난용이고 입자성물질에 대해 높은 친화력을 갖고 있으며^{20,21)}, 이의 분해속도는 매우 느리기 때문이다. 즉, 해수에 대한 반감기는 약 1주일이나 퇴적물에 대한 반감기는 수년이 걸린다고 보고되고 있다^{22,23)}. 이런 이유 등으로 해수 중의 OTs의 농도는 측정시기에 따라 최고 수십 배까지 농도 값이 변할 수 있으나²⁴⁾, 퇴적물에서는 측정시기에 따른 변화가 적고 퇴적물에 따라 수주에서 수년간의 정보를 제공한다. 그러므로 한 해역의 오염의 정도를 파악하기 위해서는 상대적으로 보전적이면서 일시적이 아닌 종합적인 오염의 정도를 파악하는 퇴적물 중의 OTs의 농도를 조사하는 것이 바람직하다²⁵⁾.

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 증가 추세에 있다²⁶⁾. 특히, 제주도는 사면이 바다로 둘러싸여 선박 활동이 활발히 이루어지고 있고 이로 인해 제주도 연안역에서는 OTs에 의한 환경오염의 징후가 나타나고 있다. 즉, 제주도의 주요항인 제주항, 성산항, 한림항 등에서 OTs의 농도는 남해안 등에 비해 결코 낮지 않으며, 대수리 등 신복족류에서 임포섹스 현상이 100%로 뚜렷하게 나타나고 있다^{12,13,17)}. 이와 같이 OTs는 높은 독성을 지니고 있어 해양환경에서의 이들의 분포는 이곳에 서식하는 생물체에 커다란 위해를 끼치므로 이에 대한 연구가 시급히 수행되어야 한다. 그러나 제주도의 남부 중앙에 위치하고 있으며, 선박활동이 활발한 항만법상 무역항인 서귀포항에서 OTs에 대한 연구는 전무한 실정이다.

따라서 본 연구는 제주도 연안의 주요 항인 서귀포항을 대상으로 항내 퇴적물의 부틸주석화합물(BTs, butyltin compounds) 분포 특성을 검토하였다. 즉, 표층퇴적물과 주상퇴적물에서의 BTs의 농도분포 현황을 조사하였고, 퇴적물 중의 유기탄소 및 입도 분포와 BTs 농도분포와의 상관관계를 살펴보고, BTs간의 상관관계로부터 이들의 오염원을 규명하였다. 또한 분해지수를 이용한 BTs의 오염 시기와 주상퇴적물의 오염 연대 추정을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 연구지역 및 시료채취

연구지역은 제주도의 남부 중앙에 위치하고 있으며, 항내 수면적 273천 m²를 보유하는 항만법상 무

역항이다. 문섬·새섬 등이 천연의 방파제 구실을 하고 있고, 해안선에서 새섬까지 방파제 280 m를 돌출시키고 동쪽의 개방부는 동방파제 125 m를 구축하여 항내 정온을 유지하고 있으며, 외항개발에 따른 방파제가 500 m 가량 축조되었다. 항내수심은 3~6 m(간만의 차: 2.3 m)로 수심이 외해로 향할수록 해안선과 평행하게 깊어지는데 서귀포항 북안을 중심으로 수심이 내측은 3 m전후로 매우 얇고 외측은 15 m전후로 깊어지고 있다. 조류는 연안에 병해하여 흐르며 창조류는 서류로 평균 유속은 0.9 KTS, 낙조류는 동류로 평균 유속은 0.6 KTS이고 조서간만의 최대조차는 3.1 m이며 연간 표층 수온의 범위는 13.9~27.1°C이다²⁶⁾.

서귀포항내 표층 및 주상퇴적물 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 3회에 걸쳐 행해졌다. 이들 퇴적물은 SCUBA diving에 의해 채취하였으며, 표층퇴적물은 6개 지점(SG-1~SG-6)에서 0~4 cm 깊이의 퇴적물을 미리 세척한 wide mouth jar(내경 5 cm × 길이 6.5 cm)를 이용하여 채취하였고, 주상퇴적물은 항내에서 퇴적물이 많이 쌓여 있는 2개의 정점에서 PVC 용기(내경 9 cm × 길이 30 cm)를 사용하여 2 cm 깊이별로 나누어 wide mouth jar에 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 취하

고 여기에 surrogate standard로 tripenyltin (TPenT) chloride (KANTO Chem. Co., Japan, 95%) 0.1 µg 은 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 µl 를 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 (Hewlett-Packard HP 5890 Series II)-FPD (Flame photometric detector)로 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 103±21%로 나타났고, 이를 모든 시료에 적용하여 보정하였다. 그리고 동일한 퇴적물 시료 7개에 대해 표준용액을 첨가하여 분석한 농도에 대한 표준편차와 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 띄고 있어 가스크로마토그래프 상에서 상대적으로 반응이 낮고 추출시의 편차가 크기 때문이다^{27,28)}.

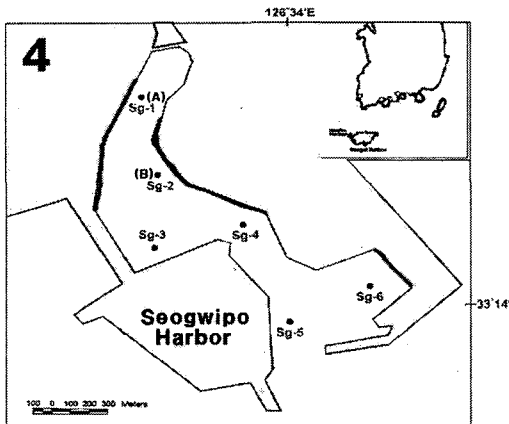


Fig. 1. Sampling sites of surface and core sediments inside Seogwipo Harbor of Jeju Island (■ : mooring site).

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

Instrumental Setting	
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
Temperature Program	
Initial temp.	50 °C
Initial time	3 min
Ramp rate	30 °C/min
Final temp.	200 °C
Final time	5 min
Column : Supelco SPB TM -1	
Material	fused silica capillary tubing
Length	30 m
Internal diameter	0.25 mm
Stationary phase	SPB-1
Film thickness	0.25 μm

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 6 N 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 건조하였다. 건조한 시료를 막자사발을 이용하여 균질화시킨 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 4 ϕ(63 μm)표준체를 이용하여 시료를 4 ϕ(63 μm)보다 조립한 시료와 세립한 니질(mud)시료로 분리하였다. 조립한 시료를 건조시켜 건식체질법으로서 1 ϕ(2 mm)표준체를 이용하여 1 ϕ(2 mm)보다 큰 입자는 역질(gravel)시료로 하고, 1~4 ϕ의 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.

2.5. 방사성 동위원소의 측정

퇴적속도를 추정하기 위하여 주상퇴적물 중의 방사성동위원소 분석을 한국기초과학연구소에 의뢰하여 측정하였다. 건조시료 3~4 g을 ultra-Low level cryostat가 부착된 well type HPGe gamma detector를 이용하여 퇴적물 중의 ²¹⁰Pb와 ¹³⁷Cs을 분석하였다. ²¹⁰Pb, ²²⁶Ra, ²¹⁴Pb, ²¹⁴Bi와 ¹³⁷Cs의 핵종별 감마선 분석에너지는 각각 46.5, 295.2, 352, 609.3, 661.6 keV에서 측정하였으며, 분석기기 보정용 표준시료는 IAEA RG-Set (RGU-1, RGTH-1, RGK-1)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. BTs의 분포

3.1.1. 표층퇴적물에서의 BTs의 분포

제주도의 남부 중앙에 위치한 서귀포항의 6개 정점(SG-1~SG-6)에서 채취한 모든 표층퇴적물 시료에서 BTs가 검출되었으며(Table 2 및 Fig. 2), 검출된 TBT, DBT, MBT 및 총 BTs의 농도범위(평균±표준편차)는 각각 7~74 ng/g(37±19 ng/g), 4~96 ng/g (40±27 ng/g), 19~148 ng/g(73±40 ng/g), 35~296 ng/g (150±84 ng/g) 이었다.

본 조사지역의 표층퇴적물 중 BTs의 농도를 국내의 다른 조사지역 및 국외 지역에서의 농도와 비교하였다(Table 3). Table 3에 보여지는 바와 같이 본 조사지역의 BTs의 농도 분포는 BTs 사이에서 다소 차이는 있지만 전체적으로 일부 지역(1998년도 제주도의 성산항내¹²⁾, 1996년도의 광양만내³²⁾ 및 1996년도의 마산만³³⁾을 제외하고 낮은 농도로 분포하고 있음을 알 수 있었다.

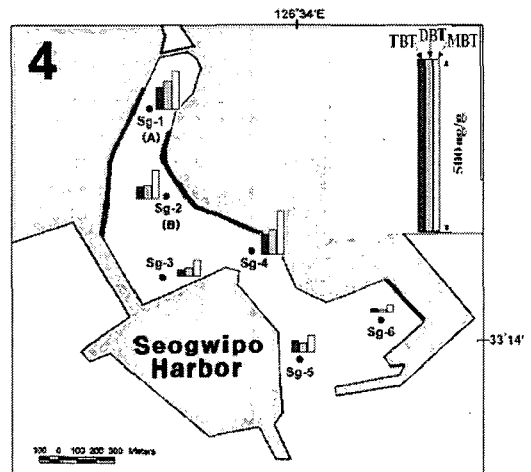


Fig. 2. Distribution of butyltin compounds in surface sediments inside Seogwipo Harbor.

제주도 서귀포항내 퇴적물 중의 부틸주석화합물의 분포 특성

표층퇴적물의 각 정점의 평균농도에 대한 TBT, DBT, MBT의 총 BTs에 대한 농도비를 살펴 보면 각각 23-30%(평균 25%), 21-31%(평균 25%), 44-53%(평균 50%)로 조사 지점에 따라 다소 차이는 있지만 MBT가 대부분 분포하고 있었으며, TBT와 DBT는 유사한 비율로 분포하고 있음을 알 수 있었다.

조사지점별 분포 특성을 살펴보면 지점별로 농도 분포가 뚜렷한 경향을 보이지 않고 있으며, SG-1 및 SG-4 지점에서 총 BTs의 평균 농도가 약 250 ng/g으로 다른 지점에 비해 1.7~5.3배 높은 농도로 분포하고 있으며, 외항과 인접해 있는 SG-6 지점에서 약 50 ng/g으로 가장 낮은 농도를 보임을 알 수 있었다. 서귀포항은 항만법상 무역항임에도 불구하고

Table 2. The concentrations (ng Sn/g dw) of butyltin compounds in surface sediments collected inside Seogwipo Harbor

Sites	TBT		DBT		MBT		Σ BTs ^a	
	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean
SG-1	41-74	61	54-96	77	95-127	107	190-296	245
SG-2	29-42	34	29-48	36	43-124	80	101-214	150
SG-3	17-24	22	13-29	23	40-52	47	86-98	92
SG-4	55-64	59	57-78	69	110-148	126	222-278	254
SG-5	30-38	34	25-26	26	40-62	52	96-126	112
SG-6	7-24	13	4-16	10	19-32	25	35-72	47
Range	7-74	13-61	4-96	10-77	19-148	25-126	35-296	47-245
(mean±SD) ^b	(37±20)	(37±19)	(40±27)	(40±27)	(73±40)	(73±39)	(150±84)	(150±84)
Composition(%) ^c	23-30		21-31		44-53		100	
range(mean±SD)	(25±3)		(25±4)		(50±3)			

^a Σ BTs, TBT+DBT+MBT; ^b SD, standard deviation;

^c Composition(%), {TBT (or DBT, MBT)/Σ BTs} x 100

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 Seogwipo Harbor, Jeju Island, Korea	2001	7~74 (37) ^a	4~96 (40)	19~148 (73)	This study
Inside Hallim Harbor, Jeju Island, Korea	2001	41~309 (98) ^a	32~175 (71)	61~275 (124)	17
Inside Songsan Harbor, Jeju Island, Korea	1998	7~245 (61)	2~34 (8)	N.D. ^b	12
Inside Jeju Harbor, Jeju Island, Korea	1998	19~152 (67)	29~251 (108)	6~57 (24)	13
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
Kwangyang Bay, Korea	1996	N.D.~8.5 (3.5)	N.D.~1.5 (0.1)	N.D.	32
Masan Bay, Korea	1996	N.D.~233 (66)	N.D.~197 (36)	N.D.~684 (68)	33
Coastal areas, Thailand	1995	4~4500 (754)	2~1900 (243)	7~410 (109)	21
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
Mediterranean north-eastern coast, Spain	1995-2000	124~18,722	92~6,860	7~1,674	36
Nuuk, Greenland	1997	417	20	<2	37

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

고 같은 시간 때에 측정된 한림항¹⁷⁾보다 BTs의 농도가 낮게 분포하는 것은 유출량이 22,970 m³/D인 연의천(천지연 폭포)이 항 전체에 계속적으로 유입되고 있어 유량 변동이 크기 때문에 해수의 순환에 의한 영향을 크게 받고 있기 때문인 것으로 판단된다.

3.1.2. 주상퇴적물에서의 BTs의 분포

서귀포항내 2개 정점(A, B)에서 채취한 주상퇴적물 중의 BTs 농도의 수직 분포를 Table 4 및 Fig. 3에 나타내었다.

정점 A에서의 TBT, DBT, MBT와 총 BTs의 농도범위(평균±표준편차)는 각각 37~81 ng/g(57±10 ng/g), 44~102 ng/g(64±13 ng/g), 60~133 ng/g(83±11 ng/g), 164~316 ng/g(205±26 ng/g) 이었고, 정점 B에서는 각각 16~51 ng/g(27±7 ng/g), 12~72 ng/g(24±8 ng/g), 21~148 ng/g(62±32 ng/g), 51~252 ng/g(113±43 ng/g)으로 정점 A에

서의 각 BTs 및 총 BTs의 평균농도가 정점 B보다 1.3~2.7배 높은 농도로 분포하고 있음을 알 수 있었다. 정점 B는 주변에 많은 선박들이 정박하고 있는 곳임에도 불구하고 정점 A에 비해 낮은 농도 분포를 보이고 이유에 대해 명확한 설명은 어려우나 조사 정점의 퇴적물 조성, 항내 해수의 유동, 선박 운항 및 준설 등으로 인한 퇴적환경의 변화 등의 복합적인 요인에 의해 기인하는 것으로 사료된다.

정점 A 및 B의 각 깊이에서 각 BTs의 총 BTs에 대한 농도비를 평균농도로 살펴 보면 TBT, DBT, MBT는 정점 A는 각각 25-31%(평균 28%), 29-33%(평균 32%), 37-44%(평균 40%), 정점 B는 각각 19-29%(평균 25%), 16-26%(평균 21%), 51-62%(평균 54%)로 깊이에 따라 다소 차이는 있지만 표층퇴적물과 마찬가지로 MBT가 대부분 분포하고 있었으며, TBT와 DBT는 유사한 비율로 분포하고 있음

Table 4. The concentrations (ng Sn/g dw) of butyltin compounds in core sediments collected inside Seogwipo Harbor

Sites	Depth (cm)	TBT		DBT		MBT		Σ BTs ^a	
		Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean
A	0-2	37-67	55	51-89	69	79-120	94	171-276	218
	2-4	45-81	68	57-102	84	106-133	120	208-316	272
	4-6	50-70	61	50-79	61	78-98	86	178-247	207
	6-8	49-63	58	47-68	58	62-87	71	179-195	187
	8-10	48-56	52	44-67	58	61-72	68	164-194	178
	10-12	48-55	50	59-62	60	70-82	76	178-198	186
	12-14	52-62	56	49-68	60	60-74	67	179-190	184
	Range (mean±SD) ^b	37-81 (57±10)	50-61 (57±6)	44-102 (64±13)	58-84 (64±9)	60-133 (83±11)	67-120 (83±19)	164-316 (205±26)	178-264 (205±30)
	Composition(%) ^c range(mean±SD)	25-31 (28±2)		29-33 (32±1)		37-44 (40±3)		100	
B	0-2	31-51	39	25-35	31	54-101	75	124-176	145
	2-4	23-33	29	24-72	41	33-148	85	79-252	155
	4-6	18-36	29	18-25	21	23-77	54	59-138	104
	6-8	18-27	24	12-21	17	25-90	67	60-133	108
	8-10	16-26	22	16-30	23	26-73	54	58-129	99
	10-12	19-28	25	14-19	17	21-71	45	59-116	87
	12-14	16-32	24	14-27	20	21-69	51	51-128	95
	Range (mean±SD) ^b	16-51 (27±7)	22-39 (27±6)	12-72 (24±8)	17-41 (24±9)	21-148 (62±32)	45-85 (62±14)	51-252 (113±43)	87-155 (113±26)
	Composition(%) ^c range(mean±SD)	19-29 (25±4)		16-26 (21±3)		51-62 (54±3)		100	

^a Σ BTs, TBT+DBT+MBT; ^b SD, standard deviation;

^c Composition(%), {TBT (or DBT, MBT)/Σ BTs} × 100

제주도 서귀포항내 퇴적물 중의 부틸주석화합물의 분포 특성

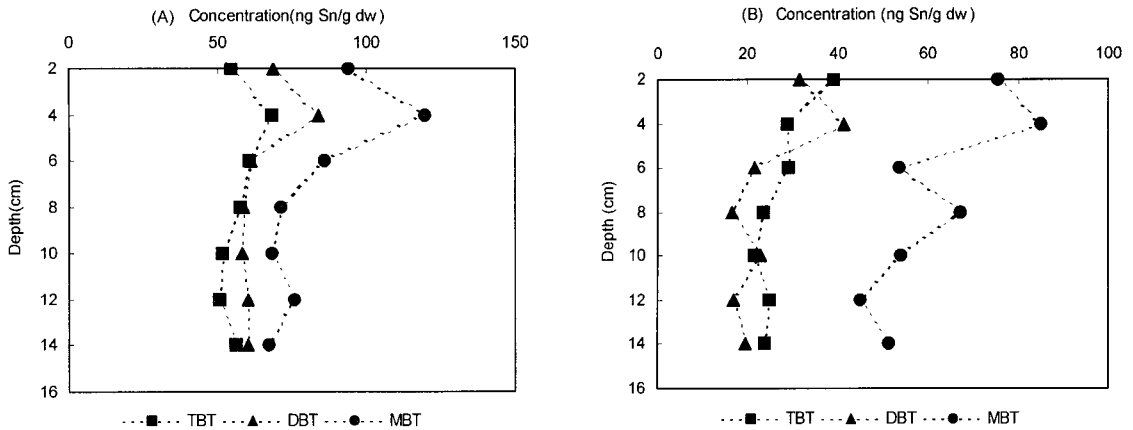


Fig. 3. Distribution of butyltin compounds in core sediments inside Seogwipo Harbor.

을 알 수 있었다.

정점 A, B에서 깊이에 따른 각 BTs의 평균 농도 분포를 살펴 보면(Fig. 3), 정점 A에서는 BTs의 종류에 관계없이 깊이 4 cm까지는 증가하다가 이후에는 감소하다가 6 cm 이상에서는 깊이에 관계없이 거의 일정한 농도를 보였으며, 정점 B에서도 깊이에 따라 다소 변동을 보이지만 정점 A에서와 유사한 농도변화 패턴을 보임을 알 수 있었다.

3.2. BTs의 분포와 퇴적물 조성과의 상관성

저서환경에서 유기오염물질의 분포에 영향을 주는 요소는 퇴적물의 입도 분포, 광물조성과 유기물 함량이라고 알려져 있다^{38,39}. 본 연구에서는 서귀포항내 표층 및 주상퇴적물에서의 BTs의 농도분포와 퇴적물의 유기물과 입도와의 상관성을 검토하였다. 본 조사지역의 각 퇴적물 중의 유기탄소 함량과 입도분포 결과를 Table 5에, 그리고 이들 퇴적물 조성과 총 BTs와의 상관성을 Table 6에 나타내었다.

Table 6에 보여지는 바와 같이 표층 및 주상퇴적물 중의 총 BTs의 농도와 유기탄소 함량과의 결정계수(r^2)는 0.0003~0.1378로 상관성이 없거나 매우 낮은 값을 보임을 알 수 있는데, 이러한 결과는 감동^{12,13,17}이 보고한 제주도 성산항, 제주항 및 한림항에서의 결과 및 Tolosa 등⁴⁰이 보고한 서지중해 연안역에서의 결과와 일치하고 있으나 약간의 실험실적 연구^{11,20} 및 Yonezawa 등⁴¹이 보고한 일본 이세만에서의 결과와는 다른 결과를 보였다. Shim 등³⁰은 진해만 시스템내의 59개 지점의 표층퇴적물의 유기탄소와 총 BTs의 농도와의 상관성이 낮았으나 ($r^2=0.11$), 주성분분석(principal component analysis, PCA)에 의해 BTs의 농도에 따라 4개의 그룹으로 분류하여 상관성을 검토한 결과 BTs의 농도가 낮

은 그룹 즉, 오염원으로부터 떨어져 있는 지점에서는 이의 농도와 유기탄소와는 비교적 높은 상관성 ($r^2=0.43$)을 보여 이 그룹에 속하는 지점에서는 퇴적물 중의 유기탄소가 다른 소수성 물질(예 PCBs)⁴²과 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. 본 조사지역에서 유기탄소 함량과 총 BTs 사이의 상관성을 보이지 않는 이유는 명확한 설명은 어렵지만 앞에서 언급한 바와 같이 BTs의 부하와 항내 해수의 유동, 선박 운행, 준설 등으로 인한 퇴적환경의 변화에 기인하는 것으로 판단된다.

표층 및 주상퇴적물의 입도분포와 총 BTs의 상관성을 검토한 결과도 유기탄소 함량과 마찬가지로 상관성이 없거나 낮음을 알 수 있었다. 즉, 역질(Gravel), 사질(Sand) 및 니질(Mud)의 총 BTs와의 상관성(r^2)은 각각 0.0906~0.1426, 0.0942~0.2131, 0.0020~0.1205으로 입도 중 소수성 화학물질의 분포에 크게 영향을 미칠 것으로 사료되는 입자의 크기가 가장 작은 니질에서 가장 낮은 상관성을 보이고 있는데, 이는 유기탄소 함량과의 관계에서 언급한 바와 같이 BTs의 부하와 퇴적환경의 변화에 기인하는 것으로 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 하

천을 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 함유한 도시하수 또는 산업폐수으로부터 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 Muller⁴³⁾는

Table 5. Total butyltin concentrations (Σ BTs), organic carbon content and particle size distribution in surface and core sediments inside Seogwipo Harbor

Sediment	Station/ Depth (cm)	Σ BTs ^a (ng/g dw)	Organic carbon (%)	Particle size distribution (%)		
				Gravel	Sand	Mud
Surface	SG-1	190-296 (245) ^b	3.39-5.76 (4.68)	23-29 (26)	53-69 (61)	8-18 (13)
	SG-2	101-214 (150)	0.32-0.46 (0.40)	15-58 (31)	40-83 (67)	2-3 (2)
	SG-3	86-98 (92)	3.96-4.94 (4.33)	4-35 (19)	60-88 (70)	3-21 (11)
	SG-4	222-278 (254)	3.49-5.15 (4.08)	4-65 (33)	32-83 (60)	2-13 (7)
	SG-5	96-126 (112)	2.65-3.80 (3.00)	47-67 (54)	28-44 (38)	5-10 (8)
	SG-6	35-72 (47)	1.15-3.00 (2.18)	55-79 (64)	21-37 (31)	1-8 (5)
Core (A)		35-296 (150)	0.32-5.76 (3.11)	4-79 (37)	21-88 (55)	1-21 (8)
	0-2	171-276 (218)	3.60-5.90 (4.51)	20-30 (26)	59-63 (61)	7-20 (13)
	2-4	208-316 (272)	3.18-5.76 (4.85)	16-41 (29)	45-75 (60)	9-14 (11)
	4-6	178-247 (207)	3.91-5.54 (4.75)	8-21 (16)	68-70 (69)	10-25 (15)
	6-8	179-195 (187)	3.94-5.83 (4.93)	17-23 (20)	57-65 (60)	18-22 (20)
	8-10	164-194 (178)	3.75-5.51 (4.61)	12-25 (19)	60-63 (62)	11-28 (19)
	10-12	178-198 (186)	3.87-5.35 (4.63)	15-26 (20)	60-65 (62)	12-25 (18)
	12-14	179-190 (184)	3.71-4.92 (4.35)	14-24 (19)	61-66 (63)	13-25 (18)
		164-316 (205)	3.18-5.90 (4.66)	8-41 (22)	45-75 (62)	7-28 (16)
	Core (B)	0-2	124-176 (145)	0.27-0.48 (0.37)	15-20 (18)	78-83 (80)
2-4		79-252 (155)	0.36-0.56 (0.43)	15-19 (17)	79-82 (80)	2-4 (3)
4-6		59-138 (104)	0.42-0.65 (0.55)	13-23 (18)	73-86 (79)	2-4 (3)
6-8		60-133 (108)	0.27-0.47 (0.40)	11-26 (18)	70-86 (79)	3-4 (3)
8-10		58-129 (99)	0.43-0.58 (0.49)	10-17 (14)	78-87 (82)	3-5 (4)
10-12		59-116 (87)	0.35-0.52 (0.44)	20-23 (21)	72-77 (75)	3-5 (4)
12-14		51-128 (95)	0.41-0.47 (0.44)	14-22 (19)	74-83 (78)	3-4 (3)
	51-252 (113)	0.27-0.65 (0.45)	10-26 (18)	70-87 (79)	2-5 (3)	

^a Σ BTs, TBT+DBT+MBT; ^b mean concentration.

Table 6. Correlation between total BTs concentrations and each of organic carbon content and particle size distribution in surface and core sediments inside Seogwipo Harbor

Statistics*	Sediment	Organic carbon	Particle size distribution		
			Gravel	Sand	Mud
r^2	Surface	0.1378	0.1856	0.1426	0.1205
	Core (A)	0.0982	0.1743	0.2131	0.0020
	Core (B)	0.0003	0.0906	0.0942	0.0156

*Pearson's sample distribution; $p < 0.05$.

산업폐수 중 DBT가 입자상으로 상당량 함유되어 있고, 이것이 홍수중에 하천을 통해 해양중에 유입 가능성이 높은 것으로 보고하였다.

본 연구지역의 서귀포항내 BTs의 오염원을 규명하기 위해 표층퇴적물에 대해 TBT와 DBT농도, TBT와 MBT농도 및 DBT와 MBT농도의 상관관계를 검토하였다고, 그중 TBT와 DBT 및 MBT와의 상관관계를 Fig. 4에 나타내었다. TBT와 DBT, TBT와 MBT, DBT와 MBT의 결정계수(r^2)는 각각 0.91, 0.77, 0.81으로 높은 상관성을 보였다. 또한 총 BTs에 대한 TBT와 DBT 및 MBT사이의 상관성을 검토한 결과 결정계수(r^2)가 0.92, 0.95, 0.94으로 역시 높은 상관성을 나타내었다. 이와 같은 높은 상관성은 DBT와 MBT가 T의 분해산물임을 말해주고 있으며, TBT의 분해 이외에 다른 DBT와 MBT 유입원은 무시할만한 것으로 사료된다.

3.4. BTs의 오염시기 및 오염연대

3.3에서 언급한 바와 같이 제주도 서귀포항내 BTs의 오염원은 선박의 방오도료인 TBT에 기인하는 것이고, 이의 최근 유입여부를 판단하기 위해 BTs의 분해지수(butyltin degradation index, BDI)를 계산하는 것이 유용하다고 보고되고 있다³⁶⁾. BTs의 거동에 대한 평가는 그들의 분해과정에서 생성되는 모든 BTs를 고려하므로, BDI는 TBT와 그의 분해 산물인 DBT, MBT 사이의 농도비로 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 등³⁶⁾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.

서귀포항내 표층퇴적물 중의 BDI값을 Table 7에 나타내었다. 표층퇴적물에서의 BDI값은 2.0~3.8(평균 3.0)로 오래 전에 TBT가 유입되어 분해되고 있는 것으로 추정되며, 조사정점의 BDI는 외항과 인접해 있는 SG-5(평균 2.3)를 제외하고 평균 3.1~3.3의 값을 보여 유사한 시기에 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 등⁴⁴⁾은 광양만에서 퇴적물 중의 BDI값 1.14~8.73로 조사지점에 따라 큰 차이를 보였으며, 이러

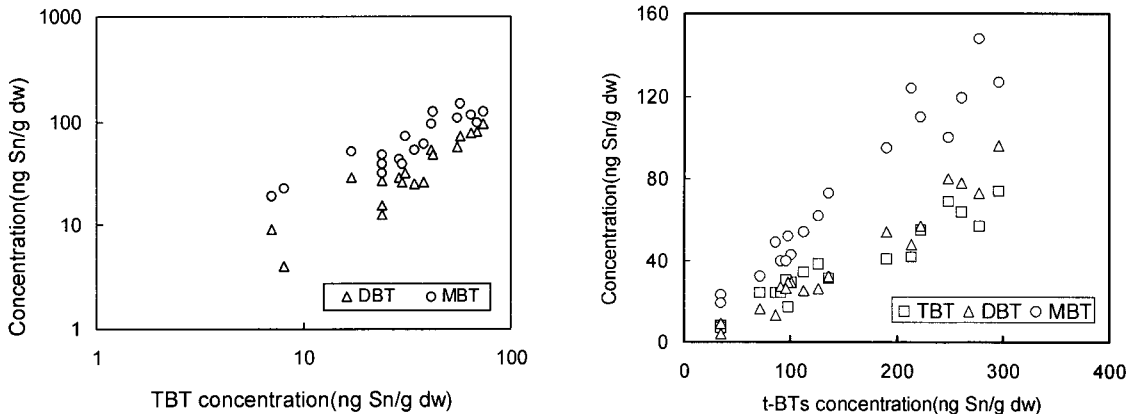


Fig. 4. Relationships between concentrations of TBT and each of DBT and MBT, and between concentrations of total butyltins (t-BTs) and each of TBT, DBT and MBT in surface sediments inside Seogwipo Harbor.

Table 7. Butyltin degradation indices (BDI) in surface sediments inside Seogwipo Harbor

Sites	SG-1	SG-2	SG-3	SG-4	SG-5	SG-6
BDI	2.6-3.6 (3.1)	2.8-3.4 (3.1)	2.6-3.8 (3.1)	3.0-3.9 (3.3)	2.2-2.3 (2.3)	2.0-4.0 (3.1)

Table 8. ^{210}Pb concentration with depth in core (A) sediments

Depth (cm)	0-2	2-4	4-6	6-8	8-10	10-12	12-14
^{210}Pb conc. (dpm/g)	0.45±0.23	0.48±0.21	0.49±0.22	0.50±0.18	0.51±0.23	0.47±0.17	0.49±0.22

한 차이는 분해반응의 형태와 속도, BTs의 오염원, BTs의 퇴적물로부터 해수로의 재분산, 퇴적물에서의 BTs의 흡탈착 등 다양한 요인에 의해 설명할 수 있다고 보고하고 있다.

주상퇴적물에 대한 오염연대 추정은 퇴적물 중의 ^{210}Pb 활동도 함량추정을 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 짧은 시간규모가 100년 전후인 현생퇴적물의 퇴적속도 결정에 효과적으로 이용되고 있다.^{45,46)} ^{210}Pb 은 ^{238}U 계열의 한 가족이며 해양퇴적물 내의 ^{210}Pb 함량은 ^{226}Ra 의 붕괴에 의해 유지되는 Supported ^{210}Pb 양 보다 항상 높게 나타나 이는 과거 100년 전후에 퇴적된 퇴적층내의 과잉량(excess) ^{210}Pb 활동도 측정을 통하여 퇴적속도 결정에 효과적으로 이용되고 있다.⁴⁷⁾

주상퇴적물 A의 ^{210}Pb 의 농도를 Table 8에 나타내었는데, 깊이에 따라 뚜렷한 경향을 보이지 않음을 알 수 있었다. 일반적으로 ^{210}Pb 의 농도는 대체적으로 퇴적물 표층부근에서 가장 높고, 깊이가 깊어짐에 따라 지수 함수적으로 감소하여야 하는데, 깊이에 따라 거의 동일한 농도를 보였다. 이처럼 ^{210}Pb 의 농도가 균일하게 나타나는 현상은 일반 연안역에서 자주 나타나는데^{48,49)}, 이러한 현상은 퇴적물 시료를 채취할 때 퇴적물이 인위적으로 혼합되거나 조석 및 파랑에 의한 물리적인 혼합, 저서생물에 의한 교란 또는 저인망 어선의 어로작업이나 준설작업등에 의해 퇴적물의 상부층이 혼합될 경우 나타날 수 있다.

주상퇴적물 A에서의 BTs의 농도분포에 있어서도 깊이에 따라 상부 몇 cm를 제외하고 BTs의 감소 경향은 나타나지 않았으며, ^{210}Pb 농도 역시 변화가 없는 값을 보이는 것으로 보아 퇴적물 교란에 의해 층이 혼합된 것으로 사료되며, 따라서 서귀포항내 주상퇴적물에서의 퇴적속도를 구할 수 없어 BTs의 오염연대 추정이 불가능하였다.

4. 결 론

제주도 연안의 주요 항으로서 선박의 출입이 빈번한 항만법상 무역항인 서귀포항내 퇴적물 중의 부틸주석화합물(BTs, butyltin compounds)의 분포

특성, 즉, 표층퇴적물과 주상퇴적물에서의 BTs의 농도분포 현황, 퇴적물 중의 유기탄소 및 입도 분포와 BTs 농도분포와의 상관관계, BTs의 오염원과 오염 시기 및 주상퇴적물의 오염 연대 추정을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

서귀포항내 모든 표층 및 주상퇴적물에서 BTs가 검출되었으며, 검출된 조사지점의 TBT, DBT, MBT 및 총 BTs의 농도범위(평균±표준편차)는 표층퇴적물의 경우 각각 7~74 ng/g(37±19 ng/g), 4~96 ng/g(40±27 ng/g), 19~148 ng/g(73±40 ng/g), 35~296 ng/g(150±84 ng/g)이었으며, 주상퇴적물은 정점 A의 경우 각각 37~81 ng/g(57±10 ng/g), 44~102 ng/g(64±13 ng/g), 60~133 ng/g(83±11 ng/g), 164~316 ng/g(205±26 ng/g), 정점 B에서는 각각 16~51 ng/g(27±7 ng/g), 12~72 ng/g(24±8 ng/g), 21~148 ng/g(62±32 ng/g), 51~252 ng/g(113±43 ng/g)의 분포를 보였다. 검출된 표층퇴적물 중의 BTs의 농도는 국내의 다른 지역과 비교하였을 때 낮게 분포하고 있었으며, 조사 지점 및 깊이에 따라 다소 차이는 있지만 MBT가 대부분 분포하고 있었으며, TBT와 DBT는 유사한 비율로 분포하고 있음을 알 수 있었다.

표층 및 주상퇴적물 중의 유기물 함량 및 입도는 BTs의 분포에 상관성을 보이지 않았으며, 이에 대한 명확한 설명은 어렵지만 BTs의 부하 및 퇴적환경의 변화 등 다양한 요인에 의해 기인하는 것으로 판단된다. 그리고 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.

서귀포항내 BTs의 오염시기를 규명하기 위해 Díez 등³⁰⁾이 지표로 이용하고 있는 BTs의 분해지수(BDI)를 이용하여 표층퇴적물에 대해 검토한 결과 BDI는 2.0~3.8(평균 3.0)로 오래 전에 TBT가 유입되어 분해되고 있는 것으로 추정되며, 대부분 지점에서 비슷한 값을 보여 유사한 시기에 유입되어 분해 축적된 것으로 사료된다.

주상퇴적물에 대한 오염연대 추정을 위해 ^{210}Pb 활동도 함량을 측정하였으나 거의 동일한 값을 보였는데, 이는 퇴적물 시료를 채취할 때 퇴적물이 인

위적으로 혼합되었거나 조석 및 파랑에 의한 물리적인 혼합, 저서생물에 의한 교란 혹은 저인망 어선의 어로작업이나 준설작업 등에 의해 퇴적물이 교란되었기 때문인 것으로 판단되며 본 연구의 주상 퇴적물에서는 퇴적속도를 구할 수 없어 연대측정이 불가능하였고, 이에 대한 계속적인 모니터링을 통한 체계적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

이상의 결과를 보면 청정해역으로 알려진 제주해역 중 항만법상 무역항인 서귀포항내의 퇴적물은 선박 등의 방오도로로부터 유입되는 TBT와 이의 분해산물인 DBT, MBT 등에 의해 오염되어 있음을 알 수 있었으며, 이는 본 연구에서 수행되지는 않았지만 이 지역에 서식하는 생물체에 커다란 위해를 끼칠 수 있다고 사료된다. 앞으로도 이에 대해 계속적인 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 2004년도 제주대학교 두뇌한국 21 사업에 의하여 지원되었음.

참 고 문 헌

- 1) Bang, I. C., K. K. Kim, Y. Kim and J. H. Kim, 1996, Studies on the production of all-female population of olive flounder, *Paralichthys Olivaceus* III: Progeny test from sex-reversed gynogenetic diploid male, J. Aquacult., 9, 125-132.
- 2) Jeh, H. S., C. H. Kim, H. K. Lee and K. Han., 1998, Recombinant flounder growth hormone from *Escherichia coli*: Overexpression, efficient recovery, and growth-promoting effect on juvenile flounder by oral administration, J. Biotechnol., 60, 183-193.
- 3) Kim, J. K., K. T. Tak and J. H. Moon, 1998, A continuous fermentation of *Kluyveromyces fragilis* from the production of a highly nutritious protein diet, Aquacult. Eng., 18, 41-49.
- 4) Cleary, J. J., 1991, Organotin in the marine surface microlayer and subsurface waters of south-west England: Relation to toxicity thresholds and the UK environmental quality standard, Mar. Environ. Res., 32, 213-222.
- 5) 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, pp. 1-20.
- 6) 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.
- 7) 이수형, 1998, 우리나라의 TBT 오염현황 및 대책, 한국해양환경공학회 1998 춘계학술대회논문집, pp. 3-12.
- 8) Hoch, M., 2001, Organotin compounds in the environment- an overview, Appl. Geochem., 16, 719-743.
- 9) 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.
- 10) Watanabe, N., S. Sakai and H. Takatsuki, 1992, Examination for degradation paths of butyltin compounds in natural waters, Water Res., 25, 117-124.
- 11) 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.
- 12) 감상규, 안이선, 고병철, 조은일, 이기호, 2000, 제주도 성산항내 부틸주석화합물의 분포와 생물체에 미치는 영향, 한국환경과학회지, 9(4), 285-294.
- 13) 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.
- 14) Stephenson, M. D., 1991, A field assay approach to determining tributyltin toxicity to oysters in California, Mar. Environ. Res., 32, 51-59.
- 15) Lawler, I. A. and J. C. Aldrech, 1987, Sublethal effects of bis (tri-n-butyltin) oxide on *Crassostrea gigas* spat, Mar. Poll. Bull., 18(6), 274-278.
- 16) Horiguchi, T., H. Shiraishi, M. Shimizu, S. Yamazaki and M. Morita, 1994, Imposed and organotin compounds in *Thais clavigera* and

- T. bronni* in Japan, J. Mar. Biol. Ass. U.K., 74, 651-669.
- 17) 감상규, 김현정, 허철구, 최영찬, 이민규, 2003, 제주도 한림항내 표층퇴적물 중의 부틸주석화합물의 분포, 한국환경과학회지, 12(7), 753-762.
 - 18) 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. Technol., 26, 232-237.
 - 19) 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.
 - 20) Langston, W. J. and N. D. Pope, 1995, Determinants of TBT adsorption and desorption in estuarine sediments, Mar. Pollut. Bull., 31, 32-43.
 - 21) Kan-Atireklap, S., S. Tanabe and J. Sanguansin, 1997, Contamination by butyltin compounds in sediments from Thailand, Mar. Pollut. Bull., 34, 894-899.
 - 22) Seligman, P. F., A. O. Valkirs, P. M. Stang and R. F. Lee, 1988, Evidence of rapid degradation of tributyltin in marina, Mar. Pollut. Bull., 19, 531-534.
 - 23) De Mora, S. J., C. Stewart and D. Phillips, 1995, Sources and rate of degradation of tri(n-butyl)tin in marine sediments near Auckland, New Zealand, Mar. Pollut. Bull., 30, 50-57.
 - 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, pp.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, pp. 244-245.
 - 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, pp. 49-67.
 - 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, 이화여자대학교 석사학위논문, 68pp.
 - 32) 김규용, 1997, 광양만내 유기주석화합물의 해수, 퇴적물, 생물중 농도 및 분포 상관관계, 부경대학교 석사학위논문, 86pp.
 - 33) 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.
 - 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) 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.
 - 37) 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.
 - 38) Lambert, S. M., 1967, Functional relationship between sorption in soil and chemical structure, J. Agric. Food Chem., 15, 572-576.
 - 39) Law, R. and E. Andrulewicz, 1983, Hydrocarbons in water, sediments and mussels from the Southern Baltic Sea, Mar. Pollut. Bull., 14, 289-293.
 - 40) 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.

- 41) 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.
- 42) Karickhoff, S. W., 1981, Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils, *Chemosphere*, 10, 833-846.
- 43) 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.
- 44) 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.
- 45) Krishnaswamy, S., D. Lal, J. M. Martin and M. Meybeck, 1971, Geochronology of lake sediments, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 11, 407-414.
- 46) Koide, M., K. W. Bruland and E. D. Goldberg, 1973, Th-228/Th-232 and Pb-210 geochronologies in marine and lake sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 1171-1187.
- 47) Nittrouer, C. A., R. W. Sternberg, R. Carpenter and J. T. Bennett, 1979, The use of Pb-210 geochronology as a sedimentological tool: application to the Washington Continental Shelf, *Marine Geology*, 31, 279-316.
- 48) Hoshika, A. and T. Shiozawa, 1984, Sedimentation rate and heavy metal pollution of sediments in the Seto Inland Sea, Part 2. Hiroshima Bay, *J. Oceanogr. Soc. Japan*, 40, 115-123.
- 49) 양한섭, 김성수, 1994, 수영만 퇴적물의 퇴적속도와 중금속 오염, *한국수산학회지*, 27(5), 643-658.