

제주도 제주항내 퇴적물 중의 유기주석화합물의 분포 특성

감상규 · 김현정 · 이민규^{1)*}

제주대학교 환경공학과, ¹⁾부경대학교 화학공학과
(2010년 12월 14일 접수; 2010년 12월 30일 수정; 2011년 1월 12일 채택)

Distribution Characteristics of Organotin Compounds in Sediments inside Jeju Harbor of Jeju Island

Sang-Kyu Kam, Hyun-Jeong Kim, Min-Gyu Lee^{1)*}

Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 690-756, Korea

¹⁾Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

(Manuscript received 14 December, 2010; revised 30 December, 2010; accepted 12 January, 2011)

Abstract

Organotin compounds (OTs), namely butyltins compounds (BTs) and phenyltin compounds (PhTs), were measured in surface and core sediments collected in Jeju harbor. The horizontal and vertical distribution was examined and the relationship between the concentration of OTs and organic matter content and particle size distribution was also studied. BTs were detected in significant concentrations in sediments inside Jeju harbor. PhTs were detected in very low concentrations, compared to BTs. The main species in BTs and PhTs were dibutyltin (DBT) and monobutyltin (MBT), monophenyltin (MPhT), respectively. In the relationships between the concentrations of total BTs and organic carbon content, the significant correlations ($r^2=0.4898$ in surface sediments, $r^2=0.53$ in one core sediments) and no correlation in another core sediments obtained, which is estimated that the distribution of BTs in sediments were affected by several factors, such as their physicochemical properties including organic carbon content, and a tide, etc. In the relationships between the concentrations of total BTs and particle size (mud, sand, and gravel) in sediments, the concentrations of total BTs were higher in the sediments with higher mud content, indicating that higher BTs were distributed with increasing sediments of fine granules.

Key Words : Organotin compounds, Butyltins compounds, Phenyltin compounds, Jeju harbor

1. 서론

최근 세계 각국은 자국 연안의 수산생물의 생산을 증대시키기 위해 바다 목장화 사업, 유용 어패류의 방류사업, 어초 설치, 새로운 먹이생물 개발 및 양식 기

술의 개발과 같은 사업을 활발히 진행하고 있으나 (Bang 등, 1996; Jeh 등, 1998; Kim 등, 1998), 해양은 나날이 각종 독성물질에 의해 어장 환경이 나빠지고 있다(Cleary, 1991). 해양 독성물질들을 살펴보면, 전기 절연체로 사용되는 polychlorinated biphenyl, 제초제 및 살충제와 같은 농약, 원유와 그 수용성 성분, 카드뮴 · 구리 · 수은 등과 같은 중금속 성분과 방오도료로서 유기주석화합물(organotin compound) 등이 있다. 이들은 생태계에 잔존하면서 먹이사슬을 통하여

*Corresponding author : Min-Gyu Lee, Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone: +82-51-629-6435
E-mail: mglee@pknu.ac.kr

생체 내에 축적되어 생체 내의 섬세한 호르몬계에 영향을 줌으로써 어패류 및 인간의 정상적인 생리 작용을 저해하거나 교란시키게 된다.

유기주석화합물에 의한 환경오염 문제는 1980년대 초에 프랑스 연안에서 제기되었다. 프랑스의 Arcachon bay에서 양식된 굴(oyster)중에서 패각이 비정상적이며 기형적으로 두껍게 변한 개체가 많이 발견되었으며 굴의 생산량이 크게 감소하였다. 그 원인은 유기주석화합물 중에서도 tributyltin(TBT)였으며, 이 물질은 선박의 외부 바다에 각종 생물의 부착을 방지하기 위해서 사용한 방오용 페인트에서 수 환경으로 침출된 것으로 판명되었다(Alzieu, 1991).

해양환경 내 방오도로에서 분리되어 나오는 유기주석화합물은 부착성 생물뿐만 아니라 확산을 통해 비표적 생물(non-targeting organism)에 악영향을 미치게 되어 생물부착 억제효과 이외에 생태계에 인위적인 변화를 초래하게 된다. 이에 세계 각국에서는 이미 TBT사용을 금지하거나 사용량을 제한하는 법규를 제정하여 환경오염에 적극 대처하고 있으며, 이러한 규제 때문에 이들 나라의 해수, 연안 퇴적물 및 생물체에서의 TBT농도가 현저히 감소하였으나 규제 후에도 수년간 퇴적층에 농축된 TBT의 재용출을 통해 해수 중 잔류농도는 계속 관측되었다(Evans 등, 1995; Huggett 등, 1992; Valkirs 등, 1991). 국내에서 수산화 트리알킬주석(trialkyltin hydroxide)과 그 염류 및 그 중 하나를 0.1% 이상 함유한 혼합물질에 대하여 2002년 7월 환경부 고시로 제조·수입 또는 사용을 제한하는 취급제한 유독물로 지정하여 선박 및 해양 시설과 구조물 또는 시설물, 어망, 어구의 방오 도로용으로는 제조·수입 또는 사용을 규제하고 있다.

유기주석화합물은 퇴적물 또는 생물입자에 쉽게 흡착되어 퇴적되므로 일반적으로 해수에 비해 퇴적물에서 높은 농도를 보인다. 해수의 유기주석화합물의 농도는 조석 주기와 측정시기에 따라 최고 수심 배까지 농도 값이 변할 수 있으나(Clavell 등, 1986), 퇴적물 중의 유기주석화합물의 농도는 조석과 측정시기에 따라 변화가 적고, 한 해역의 오염의 정도를 파악하기 위해서는 퇴적물 중의 유기주석화합물의 농도를 조사하는 것이 바람직하다(서울대학교, 1996).

본 연구에서는 제주도 연안의 주요 항으로서 선박

의 출입이 빈번한 제주항 내 퇴적물 중의 유기주석화합물의 분포 특성을 알아보기 위하여 표층퇴적물과 주상퇴적물에서의 유기주석화합물의 수평적·수직적 농도분포 특성을 조사하고, 퇴적물 중의 유기탄소 및 입도 분포와 유기주석화합물 농도분포와의 상관관계를 알아보았다.

2. 재료 및 방법

2.1. 조사지역 특성

제주항은 제주도의 북부 중앙에 위치하고 있으며, 항내 수면적 790천 m²를 보유하는 항만법상 개항장이고 무역항으로 항만의 경계는 서방파제 첨단 1 km에서 사라봉 동단과 화북포구 서단 중간을 연결한 선내로 항내수심은 2.0~11.0 m(간만의 차: 2.1 m)이다. 항내에는 많은 소형어선과 대형선박이 정박하고 있고, 항 안쪽에 수리조선소가 위치하고 있어 선박에 칠해지는 부착방지용 방오도로 내에 함유된 고농도의 TBT와 triphenyltin(TPhT)가 다량 해양으로 방출될 수 있는 환경을 가지고 있었다. 항 안쪽으로 갈수록 산지천으로부터 유입되는 오염물질의 유동이 느리기 때문에 저니 상태의 퇴적물이 많이 쌓여 있고, 항 밖으로 갈수록 패각이나 모래상태였으며, 항외에서는 넓은 지역에 걸쳐 암반이 존재하고 있었다.

2.2. 시료채취

제주도 주요 항만인 제주항을 대상으로 Fig. 1의 각 정점에서 표층퇴적물 및 주상퇴적물을 채취하였다. 조사정점은 선박이 정박하고 있는 위치, 항구의 물리·화학적 환경과 퇴적환경 등을 고려하여 선정하였으며, 시료채취는 2001년 6월, 9월, 12월 3회에 걸쳐 행해졌다. 퇴적물은 스쿠버다이빙에 의해 채취하였으며, 표층퇴적물은 6개 정점(JJ-1~JJ-6)에서 미리 세척한 wide mouth jar(내경 5 cm × 길이 6.5 cm)를 이용하여 표층퇴적물(0~4 cm)을 채취하였고, 주상퇴적물은 항내에 퇴적물이 많이 쌓여 있는 2개의 정점(A, B)에서 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.

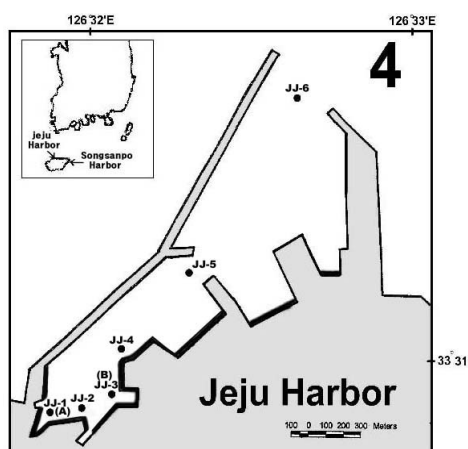


Fig. 1. Sampling sites inside Jeju Harbor (■ : Mooring site; A, B: core sampling).

2.3. 분석방법

2.3.1. 유기주석화합물의 분석

본 실험에 사용된 표준물질인 TBT(96%), dibutyltin (DBT, 96%), monobutyltin(MBT, 98%), monophenyltin (MPhT, 98%), diphenyltin(DPhT, 96%) 및 TPhT(95%)는 염소화합물로 Aldrich사(USA) 제품을, GC 내부표준물질인 tetrabutyltin(TeBT, 93%), tropolone(98%), Grignard 시약인 hexylmagnesium bromide(HMB)는 Aldrich사(USA) 제품을 사용하였다. Surrogate 물질인 triphenyltin(TPenT, 95%)은 KANTO사(Japan) 제품을, 추출용매인 methylene chloride는 Fisher사(USA)의 HPLC급을 사용하였으며, n-hexane은 TEDIA의 HPLC급을 사용하였다. 그 외 시약은 시판 특급 이상의 것을 사용하였다.

퇴적물 5±0.01 g을 50 ml 유리 원심분리관에 취하여 TPenT를 넣은 후 1:1 염산(HCl)을 10 ml 넣어 30 분간 방치하였다. 방치가 끝나면 0.1% tropolone이 함유된 methylene chloride를 20 ml 넣고, 진탕기로 3시간 동안 진탕한 다음 2000 rpm에서 15분간 원심분리시켰다. 2 ml의 유기 용매층을 15 ml 유리시험관에 옮겨 담고, 시험관의 추출액을 깨끗한 질소기체를 사용하여 25 µl 정도로 농축한 후 hexane 2 ml를 넣어 용매를 치환하였다. 여기에 2 M HMB 250 µl를 넣고 15초간 vortex로 섞어주고 20분간 방치한 후 0.4 N H₂SO₄을 4 ml 첨가하여 반응하지 않은 HMB를 분해

시킨 후 2000 rpm에서 15분간 원심분리 하였다. 상등액(유기용매층)을 일회용 파스츄어 피펫을 이용하여 5 ml hexane으로 미리 세척한 2 g activated florisil column을 통과시켜 유리 vial에 받았다. Florisil column에 hexane 6 ml를 통과시켜 같은 유리병에 받았다. 고속감압농축기(Turbo Vap[®] 500)를 이용하여 1 ml로 농축시킨 후 TeBT를 넣어 GC-FPD(HP 5890 II, Hewlett-Packard, USA)로 분석하였다.

검량선 표준용액은 퇴적물 시료 분석시마다 실시하였고, BTs의 농도와 면적간의 결정계수(r^2)는 모두 0.99 이상이였다. 전처리를 포함한 전 분석과정에서 발생하는 오차를 보정하기 위하여 시료에 가해지는 surrogate standard인 TPenT의 회수율(mean±S.D.)은 76±7%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)는 TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT 및 MPhT에 대해 각각 2.0 ng Sn/g, 1.5 ng Sn/g, 4.0 ng Sn/g, 2.0 ng Sn/g, 3.0 ng Sn/g, 5.0 ng Sn/g 이었다. MBT 및 MPhT는 다른 유기주석화합물에 비해 검출한계가 높는데, 이는 MBT와 MPhT가 소수성의 유기사슬과 함께 주석원소가 극성을 띠고 있어 가스크로마토그래프 상에서 상대적으로 반응이 낮고 추출시의 편차가 크기 때문이다(Kim 등, 2001; Shim, 2000). BTs의 농도는 이들 화합물의 직접적인 비교를 위해 ng Sn/g dw(dry weight)로 나타내었다.

2.3.2. 유기탄소의 측정

퇴적물 중 유기탄소 함량은 3~5 g 정도의 퇴적물 시료를 110℃에서 건조한 후 약 1 g의 건조시료를 취해 자재막대를 이용하여 균질화 시켰다. 균질화된 시료를 50 ml 원심분리관에 넣은 후 1 N HCl 5 ml를 주의 깊게 첨가하여, 초음파 발생장치 등을 이용해 잘 혼합시키면서 탄산염을 제거하였다. 이를 3~4시간 정도를 방치해 두었다가 재차 6 N HCl을 수 방울 가하여 잔류하는 탄산염을 제거한 후, 2000 rpm에서 원심분리 시켰다. 상등액은 버린 후 3 ml의 순수수를 첨가하여 잘 혼합시켜 원심분리하여 상등액을 버리는 과정을 3회 반복 행하고, 110℃에서 건조하였다. 건조한

퇴적물을 자재막대를 이용하여 균질화 시킨 후 시료 약 20 mg을 CHN분석기(CHN-900, Leco Corporation, USA)를 이용하여 측정하였다.

2.3.3. 입도분석

퇴적물의 입도는 Ingram의 분석법(Ingram, 1971)에 따라 HCl(10%)과 HClO₄(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, 0.063 mm~2 mm 입자를 사질, 0.063 mm보다 작은 입자를 니질로 하였다.

3. 결과 및 고찰

제주도의 북부 중앙에 위치하고 있는 제주항의 6개 정점에서 채집한 모든 표층퇴적물 시료에서 부틸주석(Butyltin; BT)화합물이 검출되었다. 검출된 BT화합물의 농도범위(평균±표준편차)는 TBT, DBT, MBT 및 총 BT화합물이 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) 및 81~1,356 ng/g(676±446 ng/g)였다(Fig. 2(a)). BT화합물의 농도는 수리조선소 인근에 위치한 정점 JJ-1~JJ-3까지 평균 1,071 ng/g이었고, 특히 JJ-1 정점에서 1,204 ng/g으로 최고값을 보였다. 이는 JJ-1 인근에 위치한 수리조선소에서 선박에 페인트를 칠하는 과정에서 해수로 직접 유입되었거나, 페인트의 덧칠을 위해 부착생물을 제거하는 과정에서 페인트 조각들이 떨어져 나와 해수 내로 유입되어 퇴적물 중에 퇴적되었거나(Tolosa 등, 1992), 근처에 정박해 있는 소형 및 대형 선박들의 밑면으로부터 TBT가 용출되었을 가능성과 해수의 순환을 원활하게 하지 못하여 오염원으로부터 용출된 TBT가 항 밖으로 빠져나가지 못하여 퇴적물에 더 많이 흡착되어 진 것으로 사료된다(Stang과 Seligman, 1986). 제 1 방파제 안쪽에 위치한 정점 JJ-4까지는 총 BT화합물의 농도가 542 ng/g 이상의 상대적으로 높은 값을 보였으며, 제주항 밖으

로 나갈수록 뚜렷하게 감소하여 정점 JJ-5, JJ-6에서는 186 ng/g 미만으로 급격하게 감소하는 경향을 보였다. 이러한 경향은 오염원으로부터 고농도의 TBT가 방출된 후 항 밖으로 이동하는 동안 해수에 의해 희석되거나 해수 내로 유입된 TBT가 퇴적물에 흡착되었기 때문으로 사료된다. 이와 같이 BT화합물이 퇴적물 내 농축되는 현상은 유입원에 인접한 지역에 국지적으로 나타나는 현상임을 말해주고 있다.

TBT는 해수 중에서 입자에 쉽게 흡착되어 퇴적된 후, 점차적으로 DBT와 MBT로 순차적으로 분해되므로(Seligman 등, 1986), 총 BT화합물의 농도에 대한 TBT, DBT 및 MBT의 농도비로부터 새롭게 유입되는 TBT의 정도를 가늠할 수 있다. BT화합물의 총 농도에 대한 TBT, DBT 및 MBT의 농도 비는 각각 평균 29%, 35% 및 37%로, 대부분 DBT와 MBT가 주로 분포하고 있었다.

1998년 제주항의 퇴적물 중의 TBT, DBT 및 MBT의 농도 비는 각각 평균 33%, 55% 및 12%로 DBT가 가장 높게 분포(안, 1998)하였으나, 본 연구에서는 DBT와 MBT가 주로 분포하고 있었던 것으로 보아 이는 오랫동안 TBT가 축적되어 분해되었거나, 해수 중의 TBT의 분해로 인하여 퇴적물 중에 축적되었기 때문인 것으로 사료된다. 이는 퇴적물 중의 BT화합물의 분포가 단지 TBT 부하량 뿐만 아니라 해수의 순환과 퇴적물 등의 다른 물리적 요인에 의하여 영향을 받고 있음을 나타내고 있다.

제주항의 표층퇴적물 중의 페닐주석(Phenyltin; PhT)화합물은 6개 정점 중 5개의 정점에서 검출되었다. 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 BT화합물과 마찬가지로 다른 해역에 비해 높은 농도분포를 보였다. JJ-1 지점에서 총 PhT화합물이 215 ng/g으로 최고값을 보였다(Fig. 2(b)). 총 PhT화합물 농도에 대한 TPhT, DPhT 및 MPhT의 농도 비는 각각 평균 10%, 11% 및 79%로 대부분 MPhT가 높게 분포하고 있음을 알 수 있었다.

PhT화합물이 BT화합물에 비해 검출되지 않거나 미량의 농도가 분포함을 알 수 있었다. 이는 TPhT가

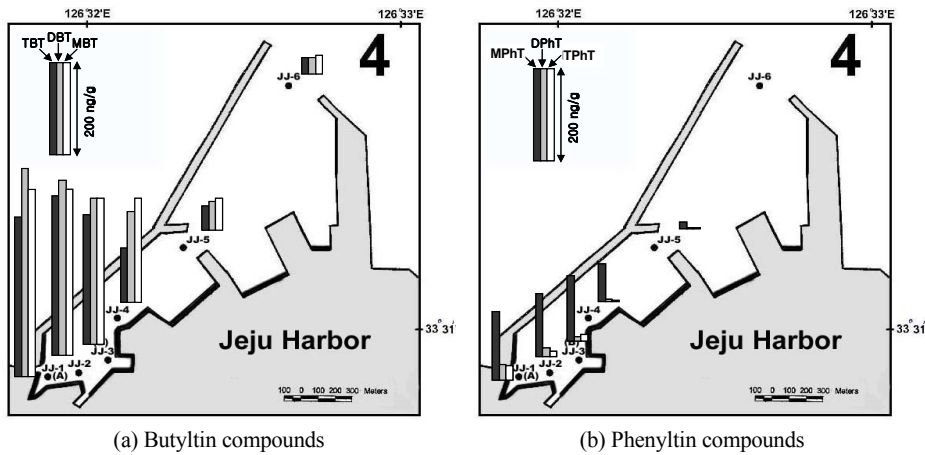


Fig. 2. Distribution of butyltin compounds (a) and phenyltin compounds (b) in surface sediments inside Jeju Harbor.

TBT에 비해 부착방지용 페인트에 함유되어 있지 않거나 소량으로 함유되어 있어 해수 내로 유입되는 양 자체가 적기 때문(홍, 1996)으로 사료된다. 또한 TPHT는 해수 중에서 불안정하고, TBT와 TPHT의 옥탄올-물 분배계수(octanol-to-water partition coefficient, log K_{ow})는 각각 3.3과 4.1(Maguire 등, 1983; Thompson 등, 1985)로, TPHT는 실온의 광투과 조건 하에서 TBT에 비해 불안정한 것으로 보고된 바 있다(한국해양연

구소, 1996).

Fig. 1의 정점 JJ-1(A)과 정점 JJ-2(B)에서 채취된 주상퇴적물 중의 유기주석화합물의 수직적 농도분포를 Fig. 3에 나타내었다. 정점 A의 주상퇴적물 중의 TBT, DBT, MBT와 총 BT화합물의 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 범위로, 제주도 서귀포항의

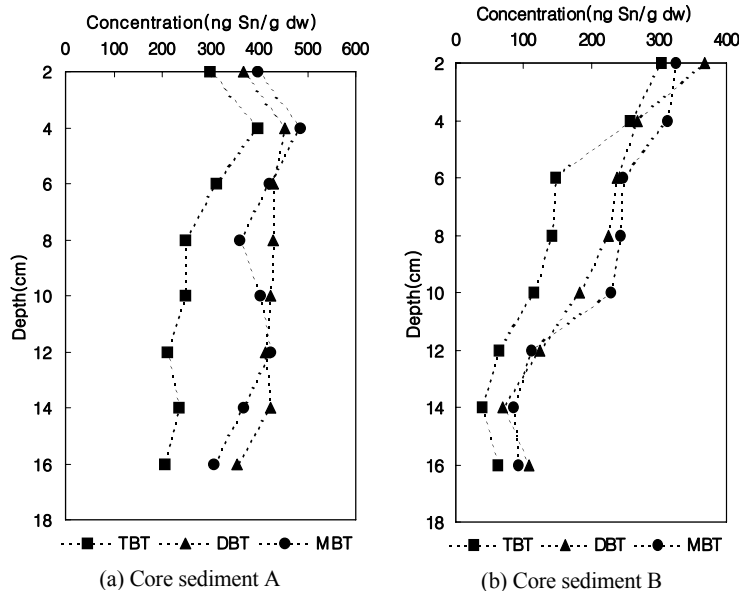


Fig. 3. Profiles of butyltin concentrations in core sediments (A, B) inside Jeju Harbor.

주상퇴적물에 비해 훨씬 높은 농도를 보였다(Lee 등, 2005). 총 BT화합물의 농도에 대한 각 화합물 사이의 농도 비는 TBT, DBT 및 MBT가 각각 25%, 39% 및 36%로 표층퇴적물과 마찬가지로 DBT와 MBT가 주로 분포하고 있었다. 깊이에 따른 농도분포를 살펴보면 깊이 4 cm에서 가장 높은 농도를 보이고 있었다. 이는 정점 A의 위치가 소형 선박들이 많이 정박해 있는 곳일 뿐만 아니라 수심이 가장 낮은 곳으로 선박의 입·출항시 교란되었기 때문으로 사료된다. 깊이가 깊어질수록 TBT와 MBT는 동일한 형태의 수직 농도 분포를 보였으나, DBT는 거의 변화가 없었다.

정점 A의 주상퇴적물 중의 TPhT, DPhT 및 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 주로 MPhT로 분포하고 있었으며, 깊이에 따라 뚜렷한 분포 경향을 보이지는 않았다.

정점 B의 주상퇴적물의 TBT의 수직적인 농도분포는 정점 A의 주상퇴적물과는 달리 표층에서 305 ng/g으로 가장 높은 농도를 보였다. 각 화합물의 농도는 깊이가 깊어질수록 감소하는 경향을 보이다가 14~16 cm에서 다시 증가하였고, DBT와 MBT도 비슷한 경향을 보였다. TBT, DBT 및 MBT와 총 BT화합물의 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), 16

4~1,214 ng/g(546±86 ng/g)의 범위로 정점 A 보다는 낮은 농도분포를 보였다. 농도비는 TBT, DBT 및 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/TBT와 MBT/TBT의 비가 점차 증가하는 경향을 보였다. 이는 TBT가 DBT와 MBT로 시간에 따라 분해되고 있음을 보여주고 있다(Fig. 4).

정점 B의 TPhT, DPhT 및 MPhT와 총 PhT화합물의 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 정점 A와 마찬가지로 대부분 MPhT가 많이 분포하고 있었으며, 깊이에 따른 뚜렷한 농도변화는 나타나지 않았다.

저서환경에서 유기물질의 분포에 영향을 주는 요소는 퇴적물의 입도 분포, 광물조성과 유기물 함량이라고 알려져 있다(Lambert, 1967). 퇴적물의 유기물질은 TOC를 측정함으로써 정량화 할 수 있고, 저서환경을 평가하는 척도로서 이용된다.

퇴적물에서 유기주석화합물의 분포에 미치는 유기물의 영향을 평가하기 위하여 표층퇴적물 내 유기탄소 함량과 총 BT화합물 농도와의 상관관계를 검토한 결과는 Fig. 5와 같다. 그림에서 보여지는 바와 같이 결정계수(r^2)가 0.4898로 표층퇴적물 중의 BT화합물의 농도와 유기탄소 함량과는 비교적 유의한 상관관

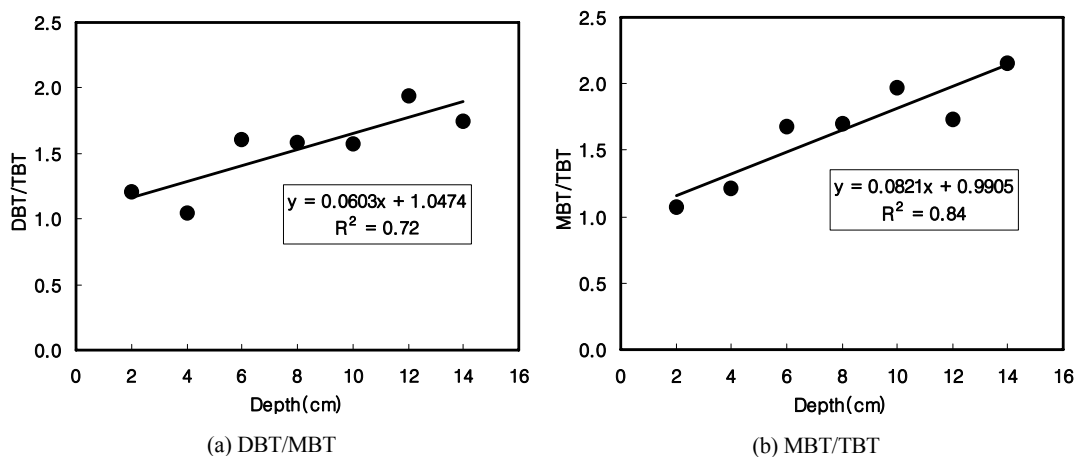


Fig. 4. Depth profile of MBT and DBT to TBT concentration ratios in core sediment (B) inside Jeju Harbor.

계를 보였다. 이는 약간의 실험실적 연구(Downson 등, 1993; Langston 등, 1995) 및 Yonezawa 등(1993)이 보고한 일본 이세만에서의 결과와 일치하나 Shim (1996) 및 Tolosa 등(1992)이 각각 보고한 서지중해 연안역에서 및 진해만에서의 낮은 상관성과는 상이한 결과를 보였다.

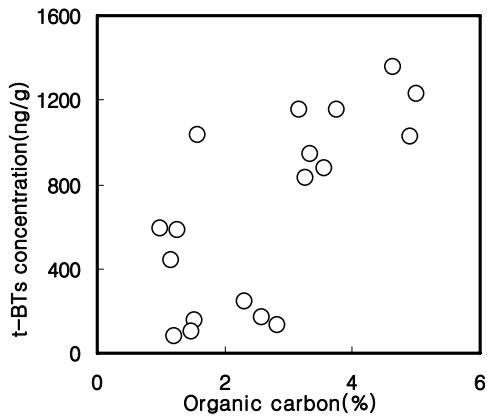


Fig. 5. Relationships between total butyltin and organic carbon contents in surface sediments inside Jeju Harbor.

주상퇴적물에서의 깊이에 따른 유기탄소의 분포 (Fig. 6)를 살펴보면, 정점 A의 경우 유기탄소는 깊이 4 cm 까지는 증가하였으나 이후 깊이에 따라 서서히

감소하는 경향을 보여 Fig. 3(a)의 BTs의 농도분포 양상과 일치하는 경향을 보였고, 전구간에서의 TBT 및 BT화합물의 농도와 유기탄소 함량과 유의한 상관관계를 보였다(Fig. 7). 정점 B의 경우 유기탄소는 깊이 4 cm까지는 감소하였으나 이후 12 cm까지는 거의 비슷한 농도를 보여 Fig. 3(b)의 BTs의 농도분포와 상관성이 없음을 알 수 있었다. 따라서 해양환경에서 퇴적물 중의 유기주석화합물의 농도분포는 퇴적물 중의 유기탄소 함량을 포함하여 그 해역의 물리화학적 특성이나 조류 등 다양한 요인에 의해 영향을 받는 것으로 추정된다.

표층퇴적물의 입도 분포를 역질(2 mm 이상), 사질(0.063 mm~2 mm), 니질(0.063 mm 이하)로 나누어 조사해 본 결과, 제주항의 경우 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 있었다. 입도 분포 중 가장 작은 입자인 니질을 보면 제주항은 24% 이상 분포하고 있었다.

입도 분포에 따른 유기주석화합물의 농도분포를 Fig. 8에 나타내었다. 제주항의 경우 항 안쪽인 JJ-1에서 항 밖(JJ-6)으로 나갈수록 니질 함량은 감소하는 반면, 역질의 함량은 증가하는 경향을 보였고, 사질은 거의 일정한 분포 양상을 보였다. 즉, 입자가 항 안쪽일수록 세립질일 때, 유기주석화합물의 농도가 높게 분

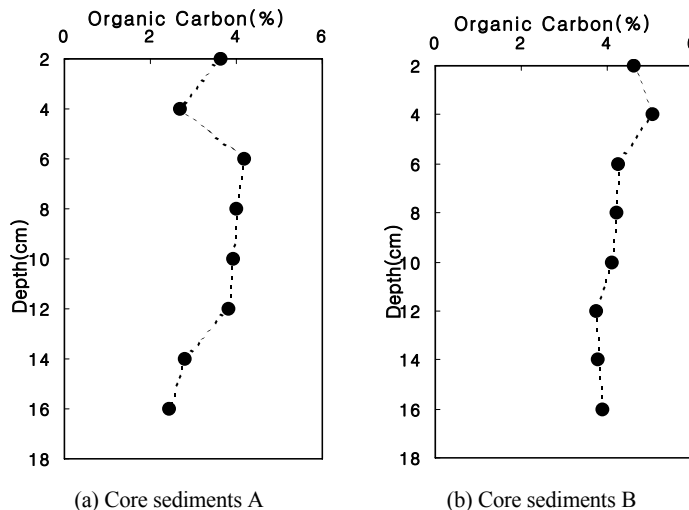


Fig. 6. Profile of organic carbon contents in core sediments inside Jeju Harbor.

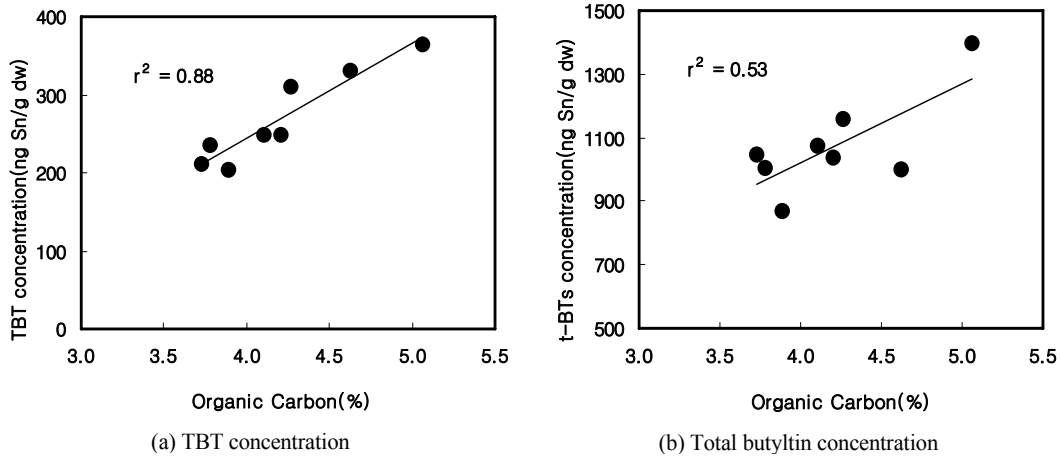


Fig. 7. Relationships between TBT and total butyltin concentrations and organic carbon contents in core sediment (A) inside Jeju Harbor.

포하고 있음을 알 수 있었다. 따라서 제주항과 같이 니질이 많이 분포하고 있는 지역에서는 유기주석화합물의 농도분포가 높게 나타났으며, 이는 표층퇴적물에서의 유기주석화합물의 농도분포와 일치하였다. 즉, 세립한 입자가 많은 해역일수록 유기주석화합물의 농도도 높음을 예측할 수 있었다.

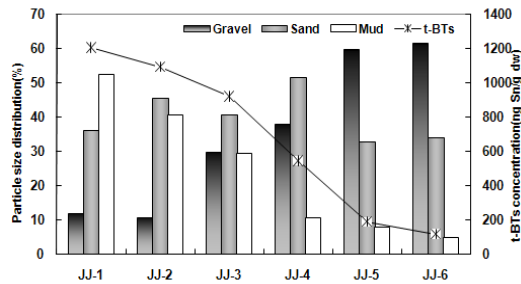


Fig. 8. Relationships between total butyltin and particle sizes in surface sediments inside Jeju Harbor.

4. 결론

제주항내 퇴적물 중의 유기주석화합물의 분포 특성을 조사한 결과, 표층퇴적물과 주상퇴적물에서의 BT화합물은 대부분 DBT와 MBT로 분포하고 있었고, PhT화합물의 농도는 BT화합물보다 매우 낮거나 검출되지 않았으며, 주로 MPhT로 분포하고 있었다. 퇴

적물에서 유기주석화합물의 분포에 미치는 유기물의 영향을 평가하기 위하여 퇴적물 내 유기탄소 함량과 총 BT화합물 농도와의 상관관계를 검토한 결과 제주도의 다른 항과는 달리 비교적 유의한 상관성($r^2=0.4898$)을 보였다. 이는 퇴적물 중의 유기주석화합물의 농도분포는 퇴적물 중의 유기탄소 함량을 포함하여 그 해역의 물리화학적 특성이나 조류 등 다양한 요인에 의해 영향을 받는 것으로 추정되었다. 유기주석화합물의 농도분포와 입자크기와의 관계에서 역질, 사질, 니질에 대해 니질 입자가 많이 분포하고 있는 지역에서 유기주석화합물의 농도도 높게 나타나, 세립한 입자가 많은 해역일수록 유기주석화합물의 농도도 높게 분포함을 알 수 있었다.

참고문헌

서울대학교, 1996, TBT 오염실태 조사 및 대책수립연구, 서울대학교 제1차년도 연차보고서, 121.
 한국해양연구소, 1996, 유류 및 유독물질 오염이 수산자원에 미치는 영향에 관한 연구, 한국해양연구소 보고서, BSPE 97609-00-1077-4, 411.
 홍상희, 1996, 옥포만내 유기주석화합물의 분포와 해양 무척추동물 중의 생물농축, 석사학위논문, 이화여자대학교.
 Alzieu, C., 1991, Environmental problems caused by TBT in France: Assessment, regulations, prospects,

- Mar. Environ. Res., 32, 7-17.
- Bang, I. C., Kim, K. K., Kim, Y., Kim, J. H., 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.
- Clavell, C., Seligman, P. F., Stang, P. M., 1986, Automated analysis of organotin compounds: A method for monitoring butyltins in the marine environment, Proceedings of the Oceans '86 Third International Organotin Symposium, vol. 4, Institute of Electrical and Electronics Engineers, New York, 1152-1154.
- 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.
- Downson, P. H., Bubb, J. M., Lester, J. N., 1993, A study on the partitioning and sorptive behavior of butyltins in the aquatic environment, Appl. Oceanomet. Chem., 7, 623-633.
- Evans, S. M., Dawson, M., Day, J., Frid, C. L. J., Gill, M. E., Pattisina, L.A., Porter, J., 1995, Domestic waste and TBT pollution in coastal areas of Ambon Island (eastern Indonesia), Mar. Pollut. Bull., 30, 109-115.
- Huggett, R. J., Unger, M. A., Seligman, P. E., Valkirs, O. A., 1992, The marine biocide tributyltin : Assessing and managing the environmental risk, Environ. Sci. Tech., 26, 232-237.
- Ingram, R. L., 1971, Sieve analysis, in Carver, R. E. (ed.), Procedures in Sedimentary Petrology, Willy-Inter Science, 49-67.
- Jeh, H. S., Kim, C. H., Lee, H. K., Han, K., 1998, Recombinant flounder growth hormone from *Escherichia coli*: Overexpression, efficient recovery, growth-promoting effect on juvenile flounder by oral administration, J. Biotechnol., 60, 183-193.
- Kim, J. K., Tak, K. T., Moon, J. H., 1998, A continuous fermentation of *Kluyveromyces fragilis* from the production of a highly nutritious protein diet, Aquacult. Eng., 18, 41-49.
- Kim, N. S., Park, D. U., Oh, J. R., Shim, W. J., 2001, Analysis of butyltin compounds (mono-, di-, and tributyltin) in human blood, Anal. Sci. Technol., 14, 115-122.
- Lambert, S. M., 1967, Functional relationship between sorption in soil and chemical structure, J. Agric. Food Chem., 15, 572-576.
- Langston, W. J., Pope, N. D., 1995, Determinants of TBT adsorption and desorption in estuarine sediments, Mar. Pollut. Bull., 31, 32-43.
- Lee, M. G., Choi, Y. C., Ko, B. C., Kam, S. K., 2005, Distribution characteristics of butyltin compounds in sediments inside Seogwipo Harbor of Jeju Island, Korea, J. Environ. Sci., 14, 1141-1153.
- Maguire, R. J., Carey, J. H., Bengert, G. A., Hale, E. J., 1983, Degradation of the tri-n-butyltin species in water, J. Agric. Food Chem., 31, 1060-1065.
- Seligman, P. F., Valkirs, A. O., Lee, R. F., 1986, Degradation of tributyltin in San Diego Bay, California, waters, Environ. Sci. Technol., 20, 1229-1235.
- Shim, W. J., 1996, Contamination and bioaccumulation of tributyltin and triphenyltin compounds in the Chinhae Bay System, Korea, MS Thesis, Seoul National University.
- Shim, W. J., 2000, A study on the environmental chemistry and toxicology of organotins in the marine environment of Korea, PhD Thesis, Seoul National University.
- Shim, W. J., Oh, J. R., Kahng, S. H., Shim, J. H., Lee, S. H., 1998, Accumulation of tributyl- and triphenyltin compounds in Pacific oyster, *Crassostrea gigas*, from the Chinhae Bay System, Korea, Arch. Environ. Contam. Toxicol., 35, 41-47.
- Stang, P. M., Seligman, P. F., 1986, Distribution and fate of butyltin compounds in the sediment of San Diego Bay, Proceedings of the Organotin Symposium, Oceans 86, Marine Technology Society, Washington, DC, 1256-1261.
- Thompson, J. A., Sheffer, M. C., Pierce, R. C., Chau, Y. K., Cooney, J. J., Cullen, W. P., Maguire, R. J., 1985, Organotin compounds in the aquatic environment: Scientific criteria for assessing their effects on environmental quality, National Research Council Canada.
- Tolosa, I., Merlini, L., de Bertrand, N., Bayona, J. M., Albaiges, J., 1992, Occurrence and fate of

- tributyltin and triphenyltin compounds in western mediterranean coastal enclosures, *Environ. Technol. Chem.*, 11, 145-155.
- Valkirs, A. O., Davidson, B., Kear, L. L., Fransham, R. L., Grovhoug, J. G., Seligman, P. F., 1991, Long-term monitoring of tributyltin San Diego Bay California, *Mar. Environ. Res.*, 32, 151-167.
- Yonezawa, Y., Nakada, K., Miyakozawa, Y., Ochi, A., Kowata, T., Fukawa, H., Sato, Y., Masunaga, S., Urushigawa, Y., 1993, Distribution of butyltins in the surface sediment of Ise Bay, Japan, *Environ. Toxicol. Chem.*, 12, 1175-1184.