

제주도 제주항내 퇴적물 중의 부틸주석화합물의 오염

감상규 · 허철구 · 이민규^{1)*}

제주대학교 환경공학과, ¹⁾부경대학교 화학공학과
(2011년 3월 7일 접수; 2011년 3월 24일 수정; 2011년 4월 4일 채택)

Contamination of Butyltin Compounds in Sediments inside Jeju Harbor of Jeju Island

Sang-Kyu Kam, Chul-Goo Hu, 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 7 March, 2011; revised 24 March, 2011; accepted 4 April, 2011)

Abstract

Contamination of butyltin compounds (BTs), namely tributyltin (TBT), dibutyltin (DBT) and monobutyltin (MBT), was evaluated in sediments collected inside Jeju Harbor in 2001. The concentrations of BTs in surface sediments were comparable to those in other sites of domestic and foreign countries. The high correlations between BTs in surface ($r^2 = 0.83 \sim 0.91$) and core ($r^2 = 0.70 \sim 0.79$) sediments and the significant correlations between BTs concentrations and the number of incoming and outgoing vessels indicated that DBT and MBT were mainly degraded from TBT based on antifouling paints of vessels 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 2.2~3.6 (mean 2.7), indicating that the parent compound, TBT, was inflowed into the surface sediments a long ago, degraded and deposited. The sedimentation age of BTs contaminated core sediments could not be estimated because the content of ^{210}Pb activity was nearly all the same and so the sedimentation rate could not be obtained.

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

1. 서론

유기주석화합물(organotin compounds, OTs)에 의한 생태계 교란현상은 1980년대 초에 영국과 프랑스에서 참굴(*Crassostrea giga*)의 패각기형과 개체군 감소를 통해 처음 보고되었다. 프랑스의 Arcachon bay

에서는 연간 1만5천톤의 굴생산량이 감소되는 원인을 추적한 끝에 요트 정박지 및 조선소에서 유입되는 트리부틸주석(tributyltin, TBT)임이 밝혀졌으며(이, 1998), 이 물질은 선박의 외부 바닥에 각종 생물의 부착을 방지하기 위해서 사용한 방오용 페인트에서 수 환경으로 침출된 것으로 판명되었다(Alzieu, 1991). 연이은 독성실험을 통해 TBT가 굴의 성장억제와 패각기형을 일으키고(Stephenson 등, 1986; Stephenson, 1991), 치패의 성장에 영향을 미치며(Lawler과 Aldrich, 1987), 홍합의 성장속도를 감소시키고(Stephenson 등, 1986), 홍합 유생의 높은 사망률을 유도한다는 것이 밝혀졌

*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

다(Beaumont와 Budd, 1984). 또한 복족류에 임포섹스(암컷의 고동에 수컷의 성기가 생기는 현상)를 일으키는 것이 밝혀지면서 임포섹스는 TBT 오염의 유용한 생물지표로서 활용되고 있다(홍, 1996).

서울대학교(1996), 한국해양연구소(1997), Shim 등(1998)의 조사결과를 보면 국내 대부분의 항구, 어항, 조선소 주변 등은 이미 TBT오염에 의한 복족류의 임포섹스 현상이 나타나고 있으며, 굴의 패각기형 현상도 진해만, 추자도 등 남해안 여러 곳에서 확인되고 있다. 뿐만 아니라 선박활동이 활발한 연안해역의 생물이나 퇴적물 중의 TBT농도 역시 외국의 오염해역에 비해 결코 낮지 않은 것으로 조사되고 있다. 따라서 우리나라 연안해역 중 해수 소통이 원활치 못한 항만 주변해역은 거의 모두 TBT오염이 심화되어 있다고 해도 과언은 아니다. 특히 울산만 퇴적물에서는 세계에서 가장 높은 농도가 측정되어 우리나라 연안의 TBT 오염의 심각함을 잘 나타내 주고 있다.

OTs는 주석에 결합된 유기그룹의 종류와 수에 따라 다양한 성질을 나타내어 PVC 안정제, 산업용 촉매, 살충제, 살균제, 목재의 보존제 등으로 이용되고 있다(de Mora, 1996; Nudelman 등, 1998), 이 중 모노부틸주석(monobutyltin, MBT) 및 디부틸주석(dibutyltin, DBT)은 PVC 안정제, 실리콘 및 폴리우레탄 발포제 등으로 사용되고 있는데, 이는 도시하수 또는 산업폐수로부터 하천을 통해 해양환경으로 유입될 수 있다. 그리고 TBT는 OTs 중 가장 독성이 강하여 우수한 살충효과로 인하여 농약, 목재의 보존제 뿐만 아니라 방오도로 중에 함유되어 선박 또는 해양구조물에서 생물의 부착방지제로 사용되고 있다(Hoch, 2001). 즉, 해양환경에서 방오도로 중의 TBT는 수화에 의해 서서히 용출되어 생물의 부착을 억제한다. 선박의 밑면에 부착생물들이 붙게 되면 선체표면이 거칠어져 자주 보수해 주어야 하고 선체표면이 0.01 mm 거칠어질 때마다 연료소모는 0.3~1%씩 증가하게 되기 때문이다. 대형선박의 경우 연료비가 선박운영비의 거의 50%까지 차지하므로 선박 밑면의 부착생물 문제는 여간 심각한 것이 아니다(이, 1998). 또한 TBT는 이전에 사용되던 산화제1구리(Cu_2O)와 달리 용출시 요철이 발생하지 않아 항해를 감소시키지 않기 때문에, 연료 절감효과를 나타내는 경제적인 이유로 더욱 많이

사용되었다(Clark 등, 1988).

해양환경으로 유입되거나 방오도로로부터 용출된 OTs는 광분해와 생물분해를 거치면서(Watanabe 등, 1992) 이의 강한 소수성 또는 친유성에 의해 부유물질과 퇴적물에 흡착되고 생물체에 축적된다(Downson 등, 1993; Kam 등, 2000). 따라서 퇴적물 중 OTs는 해수에 비해 높은 농도를 보인다. 또한 해수의 OTs의 농도는 조석주기와 측정시기에 따라 최고 수심 배까지 농도 값이 변할 수 있으나(Clavell 등, 1986), 퇴적물 중의 OTs의 농도는 조석과 측정시기에 따라 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 바람직하다(서울대학교, 1996).

제주도는 한·난류가 교차되고 해조와 울창한 암초로 되어 있기 때문에 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 있다(제주도, 1997). 특히, 선박활동이 활발하게 이루어짐에 따라 유기주석화합물에 의한 환경오염의 징후가 나타나고 있는데, 최근에 조사한 바에 의하면 제주도 항내에서 OTs의 농도는 남해안 등에 비해 결코 낮지 않으며, 안(1998)은 제주항의 경우 선박복족류에서 임포섹스 현상이 100%로 뚜렷하게 나타나고 있다고 보고하였다.

본 연구에서는 제주항 내 퇴적물 중의 OTs의 분포 특성에 대해 파악한 전보(Kam 등, 2011)에 이어서 OTs 중 주로 분포하고 있는 부틸주석화합물(butyltin compounds, BTs)의 국내외 타지역과의 비교를 통한 오염현황을 살펴보고 BTs 사이의 상관관계와 입·출항 선박수와 관계의 관계를 통해 오염원을 파악하였으며, 또한 분해지수와 오염 연대 추정을 통해 오염 시기를 알아보았다.

2. 재료 및 방법

전보(Kam 등, 2011)에서와 같이 제주도 주요 항만

인 제주항을 대상으로 Fig. 1의 각 정점에서 표층퇴적물 및 주상퇴적물을 채취하였다. 조사정점은 선박이 정박하고 있는 위치, 항구의 물리화학적 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 깊이 0~16 cm의 퇴적물을 2 cm 깊이별로 나누어 채취하여 wide mouth jar에 가하고, 아이스박스에 넣어 실험실로 운반한 다음 분석 전까지 -70 °C의 냉동고에 보관하였다.

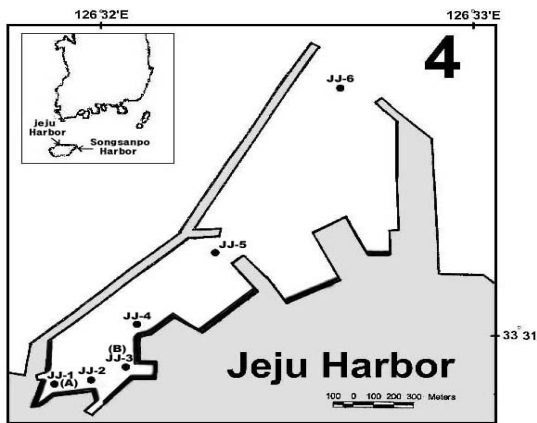


Fig. 1. Sampling sites inside Jeju Harbor (■ : mooring site, A, B: core sampling).

본 실험에 사용된 표준물질인 TBT(96%), DBT(96%) 및 MBT(98%)는 염소화합물로 Aldrich사(USA) 제품을 사용하였고, GC 내부표준물질인 tetrabutyltin(TeBT, 93%), tropolone(98%), Grignard 시약인 hexylmagnesium bromide(HMB)는 Aldrich사(USA) 제품을 사용하였다. Surrogate 물질인 tripenyltin(TPenT, 95%)은 Kanto 사(Japan) 제품을, 추출용매인 methylene chloride는 Fisher사(USA)의 HPLC급을 사용하였으며, n-hexane은 Tedia사의 HPLC급을 사용하였다. 그 외 시약은 시판 특급 이상의 것을 사용하였다.

시료의 분석방법은 전보(Kam 등, 2011)와 동일하

며, 퇴적속도의 추정을 위하여 주상퇴적물 중의 방사성동위원소 분석을 한국기초과학연구소에 의뢰하여 측정하였다. 건조시료 3~4 g을 저배경 방사능 우물형 고순도 게르마늄 감마선 분석기(Well type HPGe gamma detector with Ultra-Low level Cryostat)를 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 오염현황

전보(Kam 등, 2011)에서 언급한바와 같이 제주도의 주요 항만인 제주항내 표층퇴적물에서 검출된 총 BTs의 농도범위(평균±표준편차)는 81~1,356 ng/g(676±446 ng/g)였으며, TBT, DBT, MBT의 농도분포는 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)으로, 국내의 항구 및 연안에서와 비교하면 서울대학교(1996)에서 보고한 울산만의 항구 및 조선소에서 TBT 26~13,300 ng/g, DBT 불검출~5,090 ng/g, MBT 불검출~1,390 ng/g, 부산항구에서의 TBT 16~2,360 ng/g, DBT 불검출~911 ng/g, MBT 7~232 ng/g의 농도분포보다는 대체적으로 낮았으며, 홍(1996)이 보고한 조선소가 위치하고 있는 옥포만에서의 TBT 5~2,650 ng/g(평균 483 ng/g), DBT 불검출~307 ng/g(평균 76 ng/g), MBT 불검출~309 ng/g(평균 74 ng/g)보다 TBT농도는 낮으나 DBT 및 MBT는 높은 농도를 보였으며, Shim(1996)이 보고한 진해만에서의 TBT 4~382 ng/g(평균 60 ng/g), DBT 10~573 ng/g(평균 77 ng/g), MBT 4~740 ng/g(평균 121 ng/g)과 Choi 등(1997)이 보고한 마산만에서의 TBT 불검출~233 ng/g(평균 66 ng/g), DBT 불검출~197 ng/g(평균 36 ng/g), MBT 불검출~684 ng/g(평균 68 ng/g) 농도보다는 높은 분포를 보였으며, 김(1997)이 보고한 광양만내 TBT 불검출~8.5 ng/g(평균 3.5 ng/g), DBT 불검출~1.5 ng/g(평균 0.1 ng/g), MBT

불검출의 농도분포 보다는 매우 높았다.

외국의 경우와 비교하면(Table 1), 프랑스의 Arcachon 항(1996~1997)에서의 TBT 8,150 ng/g, DBT 3,980 ng/g, MBT 4,025 ng/g(Amouroux 등, 2000), 독일 북부와 발틱해 마리나(1997~1998)에서의 TBT 73~15,130 ng/g, DBT 20~10,780 ng/g, MBT 6~815 ng/g(Biselli 등, 2000), 스페인의 Cadiz 연안(1992)의 TBT 250~14,150 ng/g, DBT 73~1,200 ng/g, MBT 27~350 ng/g(Gomez-Ariza 등, 1995)과 스페인의 지중해 북동 및 남동 연안(1995~2000)에서의 TBT 124~18,722 ng/g, DBT 92~6,860 ng/g, MBT 7~1,674 ng/g(Diez 등, 2002) 보다는 낮은 농도분포를 보였으며, 그린랜드의 중서부 지역(Nuuk)의 TBT 417 ng/g, DBT 20 ng/g, MBT < 2 ng/g(Jacobsen과 Asmund, 2000) 보다 TBT 농도는 낮으나 DBT 및 MBT는 높은 농도로 분포하였으며, 미국의 San Pedro 만(1986~1991)에서의 TBT 10 ng/g, DBT 10 ng/g, MBT 5 ng/g(Venkatesan 등, 1998) 보다는 높은 농도 분포를 보였다.

3.2. 오염원 규명

3.2.1. 화합물간의 상관성

해양환경의 퇴적물에서 검출되는 BTs의 오염원은 선박 등의 방오도료인 TBT 이외에 PVC 안정제, 실리

콘, 폴리우레탄 발포제 촉매 등으로 사용되는 DBT 또는 MBT 등이 도시하수 또는 산업폐수로부터 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 산업폐수로부터 하천을 통해 해양환경으로 유입 가능성이 높은 것으로 판단할 수 있다. Shim 등(1999)은 다양한 만으로 구성된 진해만 시스템내에서 BTs의 오염원을 규명하기 위해 상기와 같이 오염원을 검토한 결과 대부분 지역에서는 선박 등의 방오도료에서 유입되었고, 일부 지역에서는 DBT를 함유한 폐수가 하천을 통해 해양으로 유입가능성이 높다고 보고하였고, Fent와 Muller(1991)는 산업폐수 중 DBT가 입자상으로 상당량 함유되어 있고, 이것이 홍수 중에 하천을 통해 해양 중에 유입가능성이 높은 것으로 보고하였다.

본 연구지역의 제주항내 표층퇴적물의 BTs가 선박 등의 방오도료 이외의 오염원에서 유입되는가를 알아보기 위해 TBT와 DBT농도, TBT와 MBT농도 및 DBT와 MBT농도의 상관관계를 검토하였고, 그 중 TBT와 DBT 및 MBT와의 상관관계를 Fig. 2에 나타내었다. 제주항에서 TBT와 DBT, TBT와 MBT, DBT

Table 1. Comparison of butyltin compounds (ng Sn/g dry wt) in surface sediments in this study with those in foreign countries

Location	Year	MBT	DBT	TBT	Refs.
Mediterranean north-eastern coast, Spain	1998	430	1,800	9,260	Tolosa et al.(1992)
Auckland, New Zealand	1990	n.d.	n.d.	5-3,320	de Mora et al.(1995)
Chesapeake Bay, USA	1991	0-20	8-215	37-1,440	McGee et al.(1995)
Marina area, Hong Kong	1998-1989	n.d.	n.d.	317,200	Ko et al.(1995)
Cadiz coast, south-west Spain	1992	27-350	73-1,200	250-14,150	Gomez-Ariza et al.(1995)
East gulf and pacific coasts, USA	1986-1991	n.d.	n.d.	24-1,880	Krone et al.(1996)
Portland and Boothbay Harbour, USA	1990-1992	n.d.	30-4,400	60-30,250	Page et al.(1996)
San Pedro Bay, USA	1986-1991	5	10	10	Venkatesan et al.(1998)
Port of Osaka, Japan	1995-1996	n.d.	n.d.	24-5,125	Harino et al.(1998)
Arcachon harbour, France	1996-1997	4025	3980	8150	Amouroux et al.(2000)
Nuuk, Greenland	1997	<2	20	417	Jacobsen and Asmund(2000)
German North and Baltic Sea marinas	1997-1998	6-815	20-10,780	73-15,130	Biselli et al.(2000)
Mediterranean north-eastern and south-eastern coast, Spain	1995-2000	7-1,674	92-6,860	124-18,722	Diez et al.(2002)
This Study	2001-2002	39-492	21-538	20-408	

n.d. : no data available

와 MBT의 결정계수(r^2)는 각각 0.86, 0.83, 0.91로 높은 상관관계를 보였다. 또한 총 BTs에 대한 TBT, DBT 및 MBT와의 상관성을 검토한 결과(Fig. 3) 결정계수(r^2)는 각각 0.93, 0.97, 0.96 으로 역시 높은 상관성을 나타내었다. 이와 같은 높은 상관성은 DBT와 MBT가 TBT의 분해산물임을 말해주고 있으며, TBT의 분해 이외에 다른 DBT와 MBT 유입원은 무시할만한 것으로 사료된다.

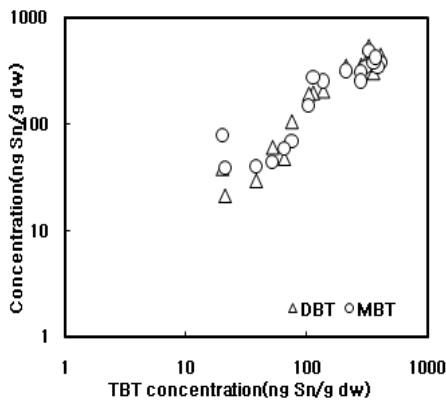


Fig. 2. Relationships between concentrations of TBT and each of DBT and MBT in surface sediments inside Jeju Harbor.

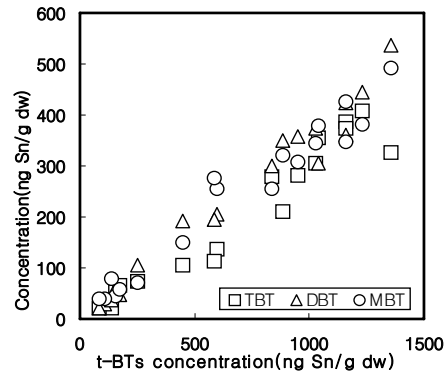
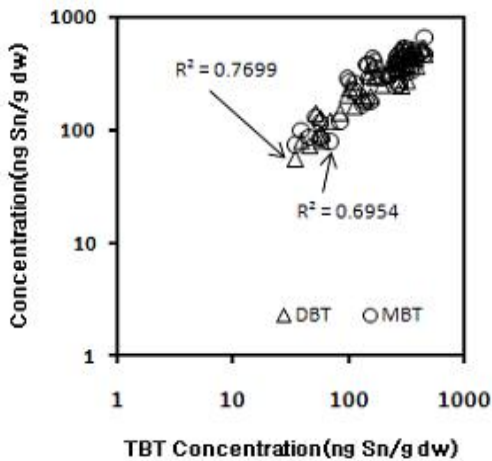
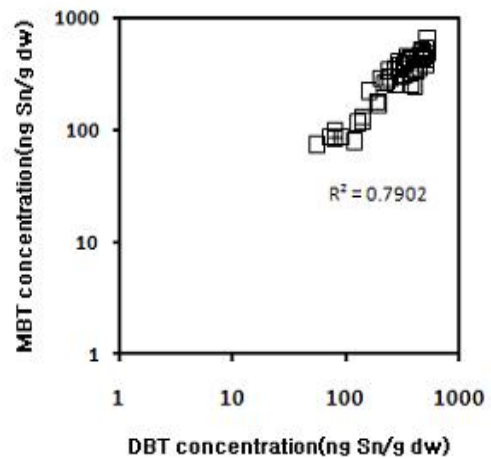


Fig. 3. Relationships between concentrations of total butyltins (t-BTs) and each of TBT, DBT and MBT in surface sediments inside Jeju Harbor.

본 연구의 조사지역에서 주상퇴적물 중 TBT와 DBT농도, TBT와 MBT농도 및 DBT와 MBT농도의 상관관계를 검토하였다(Fig. 4). TBT와 DBT의 경우 $r^2=0.7699$, TBT와 MBT는 $r^2=0.6954$, DBT와 MBT는 $r^2=0.7902$ 로 표층퇴적물보다는 낮으나 역시 유의한 상관관계를 보이고 있음을 알 수 있었다. 이와 같은 높은 상관관계는 DBT와 MBT가 TBT의 분해산물을 말해주고 있으며, 선박의 방오도료에서 용출된 TBT의 분해 이외에 다른 DBT와 MBT 유입원은 무시할만한 것으로 사료된다.



(a)



(b)

Fig. 4. Relationships between concentrations of TBT and each of DBT and MBT (a), and between concentrations of DBT and MBT (b) in core sediments inside Jeju Harbor.

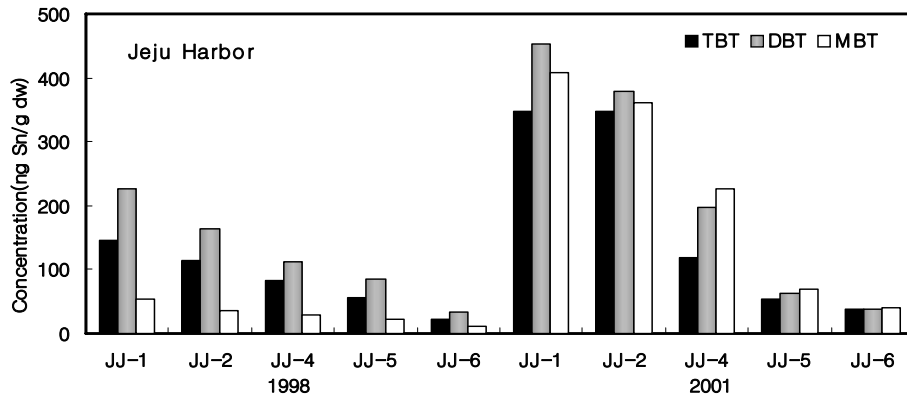
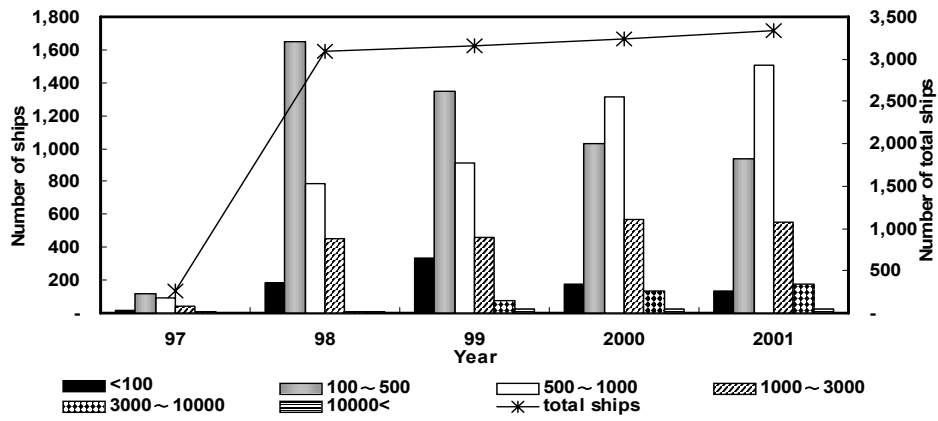
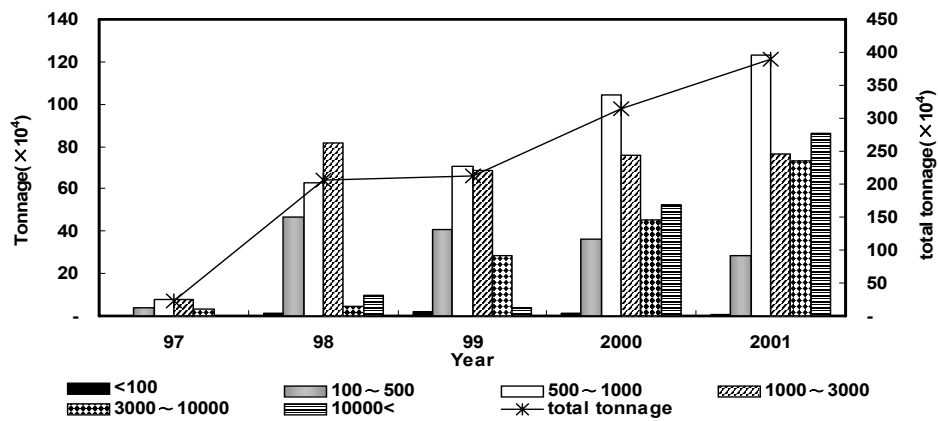


Fig. 5. Comparison of average butyltin concentrations (ng Sn/g dw) in surface sediments during 1998 (An, 1998) and this study inside Jeju Harbor.



(a) Number



(b) Tonnage

Fig. 6. Arrival of ships by number (a) and by tonnage (b) inside Jeju Harbor.

3.2.2. 입·출항 선박수와의 관계

현재 세계적으로 널리 쓰이는 방오도료는 TBT를 함유한 형태인데 국제해사기구(IMO)의 주도하에 전 세계적으로 사용을 줄이려는 노력에도 불구하고 아직도 선박의 69% 정도가 이 도료를 사용하고 있다 (Amborse, 1994). 현재까지 보고된 BTs의 주 오염원은 선박으로 본 조사에서도 퇴적물 중의 BTs의 분포는 선박 및 조선소 활동과 밀접하게 관련되어 있음이 밝혀진바, 제주항 입·출항 선박 자료와 본 연구에서 분석된 BTs의 농도를 비교하였다. 제주 항 입·출항 자료는 해운항만통계연보(해양수산부, 1999)를 참고로 하였으며, 퇴적물 중의 유기주석화합물은 수년간의 축적된 농도를 반영하므로 1998년 조사된 제주항에서의 유기주석화합물의 농도(안, 1998)를 비교자료로 선정하였다.

제주항의 표층퇴적물 중의 1998년의 BT화합물의 농도분포 자료와 본 연구의 농도 변화를 비교하여 보면(Fig. 5) 뚜렷한 농도 증가를 보였는데, 1998년 농도에 비해 TBT에 대해 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 Fig. 6에 나타난 바와 같이 제주항의 입·출항 선박수와 톤수를 살펴보면 '98년도에 선박수가 급격히 증가함에 따라 그에 대한 톤수도 급격히 증가하였음을 알 수 있고, 2001년까지 계속적으로 증가하고 있었다. 즉, BTs의 오염원이 선박에 칠해지는 방오페인트임이 밝혀진 바 선박수 및 선박 톤수의 증가는 그만큼 방오페인트 사용이 증가하였다는 것이고 많은 BTs가 해양으로 유입되었음을 시사하고 있다. 그러나 국내에서 2002년 7월부터 유해화학물질관리법에 의해 TBT의 사용을 규제하고 있어 현시점에는 이들 오염물질의 농도가 감소하는 경향을 보일 것으로 예견되며, 향후 후속 연구를 통해 이에 대한 검증이 필요할 것이다.

3.3. 오염 시기

3.3.1. 분해지수

3.2에서 언급한 바와 같이 제주항내 BTs의 오염원은 선박 등의 방오도료인 TBT에 기인하는 것이고, 이의 최근 유입여부를 판단하기 위하여 BTs의 분해지수

(butyltin degradation index, BDI)를 계산하는 것이 유용하다고 보고되고 있다(Díez 등, 2002). BTs의 거동에 대한 평가는 그들의 분해과정에서 생성되는 모든 BTs를 고려하므로 BDI는 TBT와 그의 분해 산물인 DBT, MBT 사이의 비율로 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 등(2002)은 BDI값이 1보다 작은 지역, 1보다 큰 지역, 1에 근접한 지역으로 분류하였는데, BDI 값이 1보다 작으면 TBT가 최근에 유입되어진 곳으로 대부분이 상업활동이 활발한 항구나 대형 선박들이 많은 정박지에서 주로 나타나고, BDI 값이 1보다 큰 지역은 오래 전부터 TBT로 오염된 지역에서 나타나며, 그리고 BDI 값이 1에 근접하면, TBT가 최근에 오염되었는지의 여부를 명확히 알 수 없다고 보고하고 있다.

제주항내 표층퇴적물 중의 BDI 값을 Fig. 7에 나타내었다. 퇴적물에서의 BDI 값은 2.2~3.6(평균 2.7)로 오래 전에 TBT가 유입되어 분해되고 있는 것으로 사료되며, 특히 JJ-4, JJ-5 정점은 본 조사지역 중 높은 수치(3.6과 3.3)를 보여 가장 오래 전에 TBT가 유입되어 분해 축적되었고, 그 외의 정점은 2.2~2.5를 보여 JJ-4 및 JJ-5보다 최근이지만 유사한 시기에 유입되어 분해 축적된 것으로 사료된다. 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 등(2002)은 광양만에서 퇴적물 중의 BDI값은 1.14~8.73으로 조사지점에 따라 큰 차이를 보였으며, 이러한 차이는 분해반응의 형태와 속도, BTs의 오염원, BTs의 퇴적물로부터 해수로의 재분산, 퇴적물에서의 BTs의 흡탈착 등 다양한 요인에 의해 설명될 수 있다고 보고하고 있다.

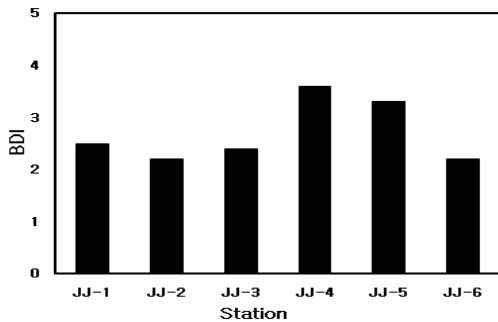


Fig. 7. Butyltin degradation indices (BDI) in surface sediments inside Jeju Harbor.

3.3.2. 오염연대 추정

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 짧은 시간 규모가 100년 전후인 현생퇴적물의 퇴적속도 결정에 효과적으로 이용되고 있다(Koide 등, 1973). ^{210}Pb 은 ^{238}U 계열의 한 가족이며 ^{210}Pb 이 해양환경 내로의 flux는 대기권에서의 침강, 주변강에 의한 유입과 해저퇴적물 내에서의 ^{226}Ra 의 붕괴에 의해 생성된 ^{210}Pb 이 이류작용(advection) 등이 주요 공급원이 되고 있으며(Carpenter 등, 1981), 이러한 ^{210}Pb 이 해수에 머무르는 시간은 1년 이내로 매우 짧은 것으로 알려졌다(Koide 등, 1972; Benninger 등, 1978). 해수 내에 존재하는 ^{210}Pb 은 유기체에 의한 섭취나 점토광물, 유기물질 및 Fe-Mn 산화물과 같은 입자들에 의해 흡착되어 퇴적물 내로 동시 침전된다(Carpenter 등, 1981; Nittrouer 등, 1979). 따라서 이러한 과정에 의해서 형성되는 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 과

잉량(excess) ^{210}Pb 활동도 측정을 통하여 퇴적속도 결정에 효과적으로 이용되고 있다(Nittrouer 등, 1979).

주상퇴적물의 ^{210}Pb 의 농도는 Table 2와 같았으며, 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, 거의 동일한 농도를 보였다. 이처럼 ^{210}Pb 의 농도가 균일하게 나타나는 현상은 일반 연안역에서 자주 나타나는데(양과 김, 1994; Hoshika와 Shiozawa, 1984), 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 각 화합물의 감소 경향은 나타나지 않았으며(Kam 등, 2011), ^{210}Pb 농도 역시 변화가 없는 값을 보이는 것으로 보아 퇴적물 교란에 의해 층이 혼합된 것으로 사료되며, 제주항의 주상퇴적물에서의 퇴적속도를 구할 수 없어 BTs의 오염연대 추정은 불가능하였다.

4. 결론

제주도 연안의 주요 항으로서 선박의 출입이 빈번한 제주항내 퇴적물 중의 BTs의 농도는 국내외 타 연안지역에서와 비교하였을 때 비교할만한 오염현황을 보였다. 표층퇴적물과 주상퇴적물에서 각 BTs사이의 결정계수(r^2)는 각각 0.83~0.91과 0.70~0.79로 높은 상관관계를 보였고, 또한 1998년과 본 연구의 BTs의 오염현황을 비교해본 결과 입출항 선박수가 증가함에 따라 농도도 높게 검출되는 유의한 상관관계를 보여 BTs의 오염원은 선박 등의 방오도료에서 용출된 TBT의 분해 이외에 DBT와 MBT의 다른 유입원은 무시할 만한 것으로 사료되었다. BTs의 분해지수(BDI)를 구

Table 2. ^{210}Pb concentration(dpm/g) in core (A) sediments

Depth(cm)	0-2	2-4	4-6	6-8	8-10	10-12	12-14	14-16
^{210}Pb conc. (dpm/g)	4.46±0.22	4.40±0.21	4.32±0.19	4.25±0.22	4.30±0.20	4.48±0.16	4.63±0.18	4.43±0.15

한 결과 BDI값은 2.2~3.6(평균 2.7)로 오래 전에 TBT가 유입되어 분해 축적되고 있음을 알 수 있었다. 주상퇴적물에 대한 오염연대 추정을 위해 ²¹⁰Pb 활동도 함량을 측정하였으나 거의 동일한 값을 보였는데, 이는 퇴적물 시료를 채취할 때 퇴적물이 인위적으로 혼합되었거나 조석 및 파랑에 의한 물리적인 혼합, 저서생물에 의한 교란 혹은 저인망 어선의 어로작업이나 준설작업 등에 의해 퇴적물이 교란되었기 때문인 것으로 판단되었다. 본 연구의 주상퇴적물에서는 퇴적속도를 구할 수 없어 연대측정이 불가능하였고, 이에 대한 계속적인 모니터링을 통한 체계적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

김규용, 1997, 광양만내 유기주석화합물의 해수, 퇴적물, 생물중 농도 및 분포 상관관계, 석사학위논문, 부경대학교.
 서울대학교, 1996, TBT 오염실태 조사 및 대책수립연구, 농림수산부보고서, 121.
 안이선, 1998, 제주항과 성산항내 유기주석화합물의 분포와 생물농축, 석사학위논문, 제주대학교.
 양한섭, 김성수, 1994, 수영만 퇴적물의 퇴적속도와 중금속 오염, 한국수산학회지, 27(5), 643-658.
 이수형, 1998, 우리나라의 TBT오염현황과 대책, 한국해양환경공학회 1998년도 춘계학술대회 논문집, 3-12.
 제주도, 1997, 제주도 친환경개발을 위한 환경지표설정, 244-245.
 한국해양연구소, 1997, 유류 및 유독물질 오염이 수산자원에 미치는 영향에 관한 연구(I, II), 한국해양연구소 보고서 BSPN 00324-983-4, 316.
 해양수산부, 1999, 해양환경보전국가기본전략 수립연구, 275-371.
 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.
 Amborse, P., 1994, Anti-fouling news, Mar. Pollut. Bull., 27, 134.
 Amouroux, D., Tessier, E., Donard, O. F. X., 2000, Volatilization of organotin compounds from estuarine

and coastal environments, Environ Sci Technol., 34(6), 988-995.
 Beaumont, A. R., Budd, M. D., 1984, High mortality of the larvae of the common mussel at low concentrations of tributyltin, Mar. Pollut. Bull., 15(11), 402-405.
 Benninger, L. K., 1978, Pb-210 balance in long island sound, Geochim. Cosmochim. Acta., 42, 1165-1174.
 Biselli, S., Bester, K., Huhnerfuss, H., Fent, K., 2000, Concentrations of the antifouling compound Irgarol 1051 and of organotins in water and sediments of German North and Baltic Sea Marinas, Mar. Pollut. Bull., 40(3), 233-243.
 Carpenter, R., Bennett, J. J., Peterson, M. L., 1981, Pb-210 activities in and fluxes to sediments of the Washington continental slope and shelf, Geochim Cosmochim Acta., 45, 1155-1172.
 Choi, H. G., Kim, P. J., Lee, W. C., 1997, Butyltin compounds concentrations in Masan Bay, J. Korean Fish. Soc., 30(6), 923-928.
 Choi, H. G., Moon, S. S., Moon, H. B., Gu, B. K., 2002, Occurrence of butyltin compounds in marine environment of Gwangyang Bay, Korea. J. Environ. Sci., 11(8), 811-818.
 Clark, E. A., Sterritt, R. M., Lester, J. N., 1988, The fate of tributyltin in the aquatic environment, Environ. Sci. Technol., 22, 600-604.
 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.
 de Mora, S. J., 1996, Tributyltin: Case Study of an Environmental Contaminant, Cambridge University Press, 1-20.
 de Mora, S. J., Steward, C., Phillips, D., 1995, Sources and rate of degradation of tri(n-butyl)tin in marine sediments near Auckland, New Zealand, Mar. Pollut. Bull., 30, 50-57.
 Díez, S., Abalos, M., Bayona, J. M., 2002, Organotin contamination in sediments from the Western Mediterranean enclosures following 10 years of TBT regulation, Water Res., 36, 905~918.
 Dowson, P. H., Bubb, J. M., Lester, J. N., 1993, Degradation

- of tributyltin in freshwater and estuarine marina sediments, *Wat. Sci. Technol.*, 28(8-9), 133-137.
- Fent, K., Muller, M. D., 1991, Occurrence of organotins in municipal wastewater and sewage sludge and behavior of butyltins in a treatment plant, *Environ. Sci. Technol.*, 25, 489-493.
- Gomez-Ariza, J. L., Beltran, R., Morales, E., Giraldez, Ruiz-Benitez, M., 1995, Acid extraction treatment of sediment samples for organotin speciation; occurrence of butyltin and phenyltin compounds on the Cadiz Coast, South-West Spain. *Appl. Organomet. Chem.*, 9, 51-64.
- Harino, H., Fukushima, M., Yamamoto, Y., Kawai, S., Miyazaki, N., 1998, Organotin compounds in water, sediment, and biological samples from the Port of Osaka, Japan. *Arch Environ. Contam. Toxicol.*, 35, 558-564.
- Hoch, M., 2001, Organotin compounds in the environment-an overview, *App. Geochem.*, 16, 719-743.
- Hoshika, A., Shiozawa, T., 1984, Heavy metal and accumulation rates of sediments in the Seto Inland Sea, Part 3. Hiuchi-Nada, *J. Oceanogr. Soc Japan*, 40, 334-342.
- Jacobsen, J. A., Asmund, G., 2000, TBT in marine sediments and blue mussels(*Mytilus edulis*) from central-west Greenland. *Sci Total Environ.*, 245(1-3), 131-136.
- Kam, S. K., An, L. S., Ko, B. C., Cho, E. I., Lee, K. H., 2000, Distribution and effect on organisms of butyltin compounds inside Songsan harbor of Cheju Island, *J. Korean Environ. Sci.*, 9(4), 285-294.
- Kam, S. K., Kim, H. J., Lee, M. G., 2011, Distribution characteristics of organotin compounds in sediments inside Jeju harbor of Jeju Island, *J. Environ. Sci.*, In press.
- Ko, M. C., Bradley, G. C., Neller, A. H., Broom, M. J., 1995, Tributyltin contamination of marine sediments in Hong Kong, *Mar. Pollut. Bull.*, 31(4-12), 249-253.
- Koide, M., Bruland, K. W., Goldberg, E. D., 1973, Th-228/Th-232 and Pb-210 geochronologies in marine and lake sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 37, 1171-1187.
- Koide, M., Soutar, A., Goldberg, E. D., 1972, Marine geology with Pb-210, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 14, 442-446.
- Krone, C. A., Stein, J. E., Varanasi, U., 1996, Butyltin contamination of sediments and benthic fish from the east, gulf and Pacific coasts in the United States. *Environ Monit Assessment*, 40, 75-89.
- Lawler, I. F., Aldrich, J. C., 1987, Sublethal effects of bis, tri-n-butyltin oxide on *Crassostrea gigas* spat, *Mar. Poll. Bull.*, 18(6), 274-278.
- McGee, B. L., Schlekot, C. E., Boward, D. M., Wade, T. L., 1995, Sediment contamination and biological effects in Chesapeake Bay marina. *Ecotoxicology*, 4(1), 39-59.
- Nittrouer, C. A., Sternberg, R. W., Carpenter, R., Bennett, J. T., 1979, The use of Pb-210 geochronology as a sedimentological tool: application to the Washington Continental Shelf, *Marine Geology*, 31, 279-316.
- Nudelman, M. A., Carro, C., Nudelman, N. S., 1998, Effects of tin(IV) chloride and of organotin compounds on aquatic microorganisms, *Appl. Organomet. Chem.*, 12, 67-75.
- Page, D. S., Ozbal, C. C., Lanphear, M. E., 1996, Concentration of butyltin species in sediments associated with shipyard activity, *Environ Pollut.*, 91(2), 237-243.
- 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., 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.
- Shim, W. J., Oh, J. R., Kahng, S. H., Shim, J. H., Lee, S. H., 1999, Horizontal distribution of butyltins in surface sediments from an enclosed bay system, Korea, *Environ. Pollut.*, 106, 351-357.
- Stephenson, M. D., 1991, A field bioassay approach to determining tributyltin toxicity to oysters in California, *Mar. Environ. Res.*, 32, 51-59.
- Stephenson, M. D., Smith, D. R., Goetzl, J., Ichikawa, G., Martin, M., 1986, Growth abnormalities in mussels and oysters from areas with high levels of tributyltin in San Diego Bay, *Proceedings of the Oceans '86 Third International Organotin Symposium*, vol. 4, Institute of Electrical and Electronics Engineers, New York, 1246-1251.

- 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.
- Venkatesan, M. I., Chalaux, N., Bayona, J. M., Zeng, E., 1998, Butyltins in sediments from Santa Monica and San Pedro basins, California, *Environ. Pollut.*, 99(2), 263-269.
- Watanabe, N., Sakai, S., Takatsuki, H., 1992, Examination for degradation paths of butyltin compounds in natural waters, *Water Sci. Technol.*, 25, 117-124.