

碩士學位論文

제주도 항내 퇴적물 중의
유기주석화합물의 분포 특성



濟州大學校 大學院

環境工學科

金 滋 廷

2002年 12月

제주도 향내 퇴적물 중의 유기주석화합물의 분포 특성

指導教授 甘 相 奎

金 滋 廷

이 論文을 工學碩士學位 論文으로 提出함



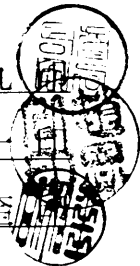
제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY
2002年 12月

金 滋 廷의 工學碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 許 喆 九

委 員 趙 恩 一

委 員 甘 相 奎



濟州大學校 大學院

2002年 12月

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

Hyun-Jeong Kim

(Supervised by professor Sang-Kyu Kam)



A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the
degree of Master of Engineering

2002 . 12 .

This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Chul-Goo Huh, Prof. of Environmental engineering

Thesis director, Eun-Il Cho, Prof. of Environmental engineering

Thesis director, Sang-Kyu Kam, Prof. of Environmental engineering

December. 2002

Department of Environmental Engineering
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

Summary

I. 서론	1
II. 이론적 고찰	4
1. 유기주석화합물의 특성	4
2. 유기주석화합물의 오염원	6
3. 유기주석화합물의 거동	7
III. 연구내용 및 방법	10
1. 조사지역 특성	10
2. 시료채취	12
3. 분석방법	12
1) 유기주석화합물의 분석	12
(1) 퇴적물	13
(2) 해수	13
(3) 회수율	15
(4) 검출한계	16
2) 유기탄소의 측정	16
3) 입도분석	17
4) 방사성동위원소의 측정	17

IV. 결과 및 고찰	18
1. 농도분포 특성	18
1) 제주항	18
2) 성산포항	23
3) 서귀포항	26
4) 한림항	28
5) 조사지역간의 비교	30
6) 분배계수	33
2. 오염원 규명	36
1) 화합물간의 상관성	36
2) 입·출항 선박수와의 관계	40
3. 오염 시기	43
1) 분해지수	43
2) 오염연대 추정	45
4. 농도분포와 퇴적물 조성과의 상관성	47
1) 유기탄소와의 상관성	47
2) 입도와의 상관성	51
V. 결론	55
VI. 참고문헌	57



List of Figures

Fig. 1. Distribution and fate of organotin compounds and their general routes into the aquatic environment.	7
Fig. 2. Sampling sites inside harbors of Jeju Island.	11
Fig. 3. Distribution of butyltin compounds(a) and phenyltin compounds(b) in surface sediments inside Jeju Harbor.	19
Fig. 4. Profiles of butyltin concentrations in core sediments(A, B) inside Jeju Harbor.	21
Fig. 5. Depth profile of MBT and DBT to TBT concentration ratios in core sediment(B) inside Jeju Harbor.	22
Fig. 6. Distribution of butyltin compounds in surface sediments inside Songsanpo Harbor.	24
Fig. 7. Profiles of butyltin concentrations in core sediments inside Songsanpo Harbor.	25
Fig. 8. Distribution of butyltin compounds in surface sediments inside Seogwipo Harbor.	26
Fig. 9. Profiles of butyltin concentrations in core sediments inside Seogwipo Harbor.	27
Fig. 10. Distribution of butyltin compounds in surface sediments inside Hallim Harbor.	29
Fig. 11. Profiles of butyltin concentrations in core sediment inside Hallim Harbor.	30
Fig. 12. Relationships between concentrations of butyltins in surface sediments inside Jeju Harbor(a), Songsanpo Harbor(b), Seogwipo Harbor(c) and Hallim Harbor(d).	37

Fig. 13. Relationships between concentrations of butyltins and total BT in surface sediments inside Jeju Harbor(a), Songsanpo Harbor(b), Seogwipo Harbor(c) and Hallim Harbor(d).	38
Fig. 14. Relationships between concentrations of butyltins in core sediments.	39
Fig. 15. Comparison of average butyltin concentration(ng Sn/g dw) inside Jeju Harbor(a) and Songsanpo Harbor(b) during the 1998(An, 1998) and this study sampling.	41
Fig. 16. Arrival of ships by number(a) and by tonnage(b) inside Jeju Harbor.	42
Fig. 17. Butyltin degradation indexes(BDI) in surface sediments.	44
Fig. 18. Relationships between total butyltin and organic carbon contents in surface sediments inside Jeju Harbor(a), Songsanpo Harbor(b), Seogwipo Harbor(c) and Hallim Harbor(d).	48
Fig. 19. Profile of organic carbon contents in core sediments inside harbors of Jeju(A, B), Songsanpo(C, D), Seogwipo(E, F), Hallim(G, H).	49
Fig. 20. Relationships between TBT and total butyltin concentrations and organic carbon contents in core sediment(A) inside Songsanpo Harbor.	50
Fig. 21. Relationships between total butyltin and particle sizes in surface sediments inside Jeju Harbor(a) and Songsanpo Harbor(b).	52
Fig. 22. Relationships between total butyltin and particle sizes in surface sediments inside Seogwipo Harbor(c) and Hallim Harbor(d).	53

List of Tables

Table 1. Physical properties of organotin compounds	5
Table 2. Industrial uses of organotin compounds	6
Table 3. Degradaton rates for TBT removal processes in seawater	8
Table 4. Half lives of TBT, DBT and MBT in aquatic environments	9
Table 5. GC/FPD operating condition	14
Table 6. The recoveries from seawater, sediment samples spiked with organotin compounds	15
Table 7. Detection limits of organotin compounds for each of the seawater and sediment samples	16
Table 8. Concentration of organotin compounds in sediments from different areas in the world	32
Table 9. Concentrations of butyltin compounds in seawater($\text{ng Sn}/\ell$)	33
Table 10. Partition coefficient(K_d , $BT_{\text{sediment}}/BT_{\text{seawater}}$) values in surface sediments inside harbors of Jeju Island	34
Table 11. ^{210}Pb concentration(dpm/g) in core sediments	45

Summary

Organotin compounds(OTs), namely butyltins compounds (BTs) and phenyltin compounds(PhTs), were measured in surface and core sediments collected in 2001, inside harbors of Jeju, Songsanpo, Seogwipo and Hallim where a lot of steady shipping occurs as major coastal harbors of Jeju Island. From the results, their horizontal and vertical distribution were examined, their contamination sources were examined closely through the relationships among OTs and relationships between their concentrations and the number of incoming and outgoing vessels in previous (1998) and this study, and their contamination time was estimated through their degradation index (i.e., the ratio of butyltin or phenyltin degradation products over the parent compounds (tributyltin (TBT) or triphenyltin (TPhT)) for surface and core sediments and the sedimentation age for core sediments. In addition, the relationships between the concentrations of OTs and organic matter contents and particle size distribution were also studied. The results obtained were summarized as follows:

1. BTs were detected in significant concentrations in sediments of all stations inside harbors of Jeju Island and their concentrations with survey area decreased in the following sequences: Jeju Harbor > Hallim Harbor > Songsanpo Harbor > Seogwipo Harbor. PhTs were detected in very low concentrations at few stations, compared to BTs. The main species in BTs and PhTs were monobutyltin (MBT) and monophenyltin (MPhT), respectively.
2. The high correlations ($r^2 > 0.82$) between BTs and the positive correlation between the concentrations of BTs and the number of vessels in previous and

this study, indicated that dibutyltin (DBT) and monobutyltin (MBT) were mainly degraded from tributyltin (TBT) based on antifouling paints of vessel etc. and other sources, such as DBT and MBT, can be ignored.

3. The values of the butyltin degradation index (BDI) or phenyltin degradation index (PhDI) were in the range of 1.5~3.9 (mean 2.8) and 1.6~15.1 (mean 6.7), respectively, indicating that the parent compounds (TBT and TPhT) were inflowed into the sediments a long years ago and degraded.
4. The sedimentation age of OTs 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, which is considered to be caused by the several factors, such as, manual mixing in collection, the physical mixing due to a tide and waves, the disturbance by the benthonic organisms and fishing work of trawler or dredging, etc.
5. In the relationships between the concentrations of total BTs and organic carbon content, the significant correlations ($r^2=0.4898$) for Jeju Harbor and very low correlations ($r^2\leq 0.142$) for the other harbors were 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.
6. In the relationships between the concentrations of total BTs and particle size (mud, sand, 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.

I. 서론

배타적 경제수역 설정에 따라 각국은 자국 연안의 수산생물의 생산을 증대시키기 위해 바다 목장화 사업, 유용 어패류의 방류사업, 어초 설치, 속성장 및 환경 내성 어류의 개발, 외국으로부터의 종 혼란 어패류의 이식 제한, 새로운 먹이생물 개발 및 양식 기술의 개발과 같은 사업을 활발히 진행하고 있으나(Bang, 1996; Jeh, 1998; Kim, 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 중금속과 방오도로로서 유기주석화합물 등이다. 이들은 생태계에 잔존하면서 먹이사슬을 통하여 생체 내에 축적되어 생체 내의 섬세한 호르몬계에 영향을 줌으로써 어패류 및 인간의 정상적인 생리 작용을 저해하거나 교란시키게 된다.

유기주석화합물(Organotin compound)은 농업, 산업에 다양하게 이용되고 있는 유기금속화합물 중의 하나로서, 주석에 1~4개의 유기그룹이 결합된 화합물로 유기그룹이 세 개(triorganotin)일 때 독성이 크고, 그 중에서도 tributyltin(TBT)이 가장 독성이 강하다. 유기그룹의 종류와 수에 따라 다양한 성질을 나타내어 PVC 안정제, 산업용 촉매, 살충제, 살균제, 목재의 보존제 등으로 이용되고 있다(de Mora, 1996; Nudelmal, 1998).

유기주석화합물에 의한 환경 오염 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 TBT였으며, 이 물질은 선박의 외부 바닥에 각종 생물의 부착을 방지하기 위해서 사용한 방오용 페인트에서 수 환경으로 침출된 것으로 판명되었다(Alzieu, 1991).

한국해양연구소(1996; 1997), 서울대(1996), Shim 등(1998)의 조사결과를 보면 국내 대부분의 항구, 어항, 조선소 주변 등은 이미 TBT오염에 의한 복족류의 임포섹스 현상(암컷의 고동에 수컷의 성기가 생기는 현상)이 나타나고 있으며, 굴의 패각기형 현

상도 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. 특히 울산만 퇴적물에서는 $13\mu\text{g/g}$ 정도의 매우 높은 농도가 측정되어 우리나라 연안의 TBT오염의 심각함을 잘 나타내 주고 있다. 따라서 우리나라 연안해역 중 해수 소통이 원활치 못한 항만 주변해역은 거의 모두 TBT오염이 심화되어 있다고 해도 과언은 아니다.

해양환경 내 방오도료에서 분리되어 나오는 유기주석화합물은 부착성 생물 뿐만 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 현격히 감소하였으나 규제 후에도 수년간 퇴적층에 농축된 TBT의 재용출을 통해 해수 중 잔류농도는 계속 관측되었다(Valkirs, 1991; Huggett, 1992; Evans, 1995). 국내에서는 유해화학물질관리법에 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 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 및 냉각수 살균제용으로는 제조·수입 또는 사용을 규제하고 있다(환경부, 2002).

유기주석화합물에 대한 수중 및 퇴적물에서의 분포 연구는 유기주석화합물의 거동과 생태독성학적 효과에 영향을 미치는 중요한 과정이다. 유기주석화합물은 퇴적물 또는 생물입자에 쉽게 흡착되어 퇴적되므로 일반적으로 해수에 비해 퇴적물에서 높은 농도를 보인다. 해수의 유기주석화합물의 농도는 조석주기와 측정시기에 따라 최고 수십 배까지 농도 값이 변할 수 있으나(Clavell 등, 1986), 퇴적물 중의 유기주석화합물의 농도는 조석과 측정시기에 따라 변화가 적고 퇴적율에 따라 수주에서 수년간의 정보를 제공한다. 그러므로 한 해역의 오염의 정도를 파악하기 위해서는 상대적으로 보편적이면서 일시적이 아닌 종합적인 오염의 정도를 파악하는 퇴적물 중의 유기주석

화합물의 농도를 조사하는 것이 바람직하다(서울대학교, 1996).

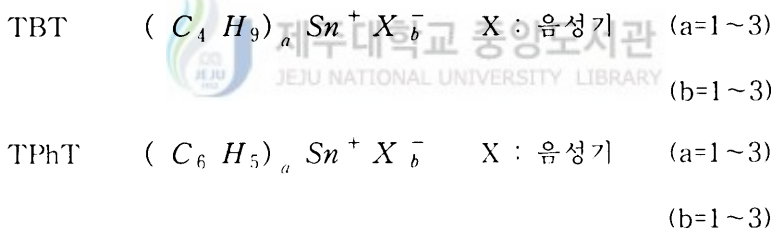
제주도는 한·난류가 교차되는 해역으로서 각종 어·패·조류의 산란장 및 생육장으로서 적합한 환경조건을 갖추고 있으나, 최근 인구의 도시 집중화, 산업화, 관광인구의 증가, 소비의 다양화와 다량화, 청정해상 물동량의 증가 및 각종 해안개발 등으로 제주연안 해양환경오염이 급속도로 증가 추세에 있다(제주도, 1997). 특히, 선박활동이 활발하게 이루어짐에 따라 유기주석화합물에 의한 환경오염의 징후가 나타나고 있는데, 최근에 조사한 바에 의하면 제주도 항내에서 유기주석화합물의 농도는 남해안 등에 비해 결코 낮지 않으며, 제주항과 성산포항의 경우 대수리 등 신복족류에서 임포섹스 현상이 100%로 뚜렷하게 나타나고 있어(안, 1998), 제주도 해양환경에서의 유기주석화합물의 거동에 대한 체계적인 연구가 필요하다.

본 연구는 유기주석화합물에 대한 기초연구의 일환으로 제주도 연안의 주요 항으로서 선박의 출입이 빈번한 제주항, 성산포항, 서귀포항 및 한림항 내 퇴적물 중의 유기주석화합물의 분포 특성에 대해 파악하였다. 표층퇴적물과 주상퇴적물에서의 유기주석화합물의 수평적·수직적 농도분포 특성을 조사하였고, 유기주석화합물간의 상관관계와 1998년과 본 연구의 농도분포 및 입·출항 선박수와의 관계를 통해 오염원을 규명하였다. 분해지수와 오염 연대 추정을 통해 오염 시기를 알아보았고, 퇴적물 중의 유기탄소 및 입도 분포와 유기주석화합물 농도분포와의 상관관계를 알아보았다.

II. 이론적 고찰

1. 유기주석화합물의 특성

화학분야에서는 금속원자와 탄소(C)원자가 직접 결합한 유기물을 유기금속화합물이라고 부르고 있으며, 주석(Sn)원자에 하나 혹은 그 이상의 유기 치환기(예, methyl, ethyl, butyl, propyl, phenyl)가 결합된 일련의 화합물을 유기주석화합물이라고 한다. 일반적으로 이들 화합물의 구조를 R_nSnX_{4-n} , R_2SnX_2 , R_3SnX , R_4Sn 의 형태로 나타내며, R은 알킬기 혹은 아릴기이고, X는 음성기(예, 할로겐화합물, 산화물, 수산화물)를 말한다. TBT(Tributyltin)와 TPhT(Triphenyltin)에 대한 일반적인 구조는 아래와 같다.



Sn-C 결합은 수중이나, 대기중의 O_2 및 빛이 존재할 때 안정하며, 200°C 까지도 안정하다고 보고되고 있어(Zuckerman, 1978), 환경조건에서 열분해는 무의미하다. 그러나 UV 광과 강산, electrophilic agents는 Sn-C결합을 쉽게 분해시키므로 유기주석화합물의 물리, 화학적인 특성은 Sn-C 결합의 개수와 알킬기의 길이에 따라 달라진다. Table 1은 몇가지 유기주석에 대한 물리적 특성을 나타내었다. 일반적으로 유기주석화합물의 수중 용해도는 유기 치환기의 개수와 길이가 증가함에 따라 감소하고 있는데, 이는 또한 X에 따라 달라지기도 한다.

R에 메틸기와 옥틸기와 같은 알킬기가 붙은 알킬계의 유기주석화합물이 많이 제조되고 있으며, 페닐기가 붙은 아릴계의 유기주석화합물도 제조되고 있다. 유기주석화합물

Table 1. Physical properties of organotin compounds(Gmelin 1978, 1979; Blunden and Chapman, 1986)

	Melting temperature(°C)	Boiling point(°C)	Density(g/cm ³)	Solubility(mg/dm ³)
Bu ₄ Sn	-97	145/1.3 kPa	1.06	n.i.
Bu ₃ SnCl(TBT)	-16	172/3.3 kPa	1.21	50 ^b 5-17 ^c
Bu ₂ SnCl ₂ (DBT)	39-41	135/1.3 kPa	- ^d	4-50 ^b 92 ^c
BuSnCl ₃ (MBT)	n.i. ^a	93/1.3 kPa	1.69	n.i.

^a n.i.=no information ^b Solubility in seawater ^c Solubility in distilled water ^d No data

중 R가 2개인 디알킬형 화합물과 R가 3개인 트리알킬형 화합물의 생산량이 많으나, R가 1개인 모노형 화합물과 R가 4개인 테트라형 화합물은 거의 생산되지 않고 있다.

일반적으로 TBT를 비롯 dichloro diphenyl trichloro ethane(DDT), polychlorinated biphenyls(PCBs), polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) 및 dioxin과 같은 유기독성 오염물질들은 물에의 낮은 용해도와 지방에 잘 녹는 성질 때문에 주로 유기성 입자에 흡착된 후 빠르게 퇴적된다. 따라서 입자의 성분, 양 및 크기가 TBT의 분포에 중요한 인자로 작용한다. 그러나 다른 오염물질과는 달리 휘발성이 낮아 강우 및 건상침하물(dry deposition)에서는 검출되지 않으므로 대기를 통한 유입은 거의 없다고 본다.

유기주석화합물의 독성은 유기그룹(organic group)의 개수 및 성질과 관계가 크다. 유기주석화합물 중 triorganotin은 monoorganotin이나 diorganotin보다 친유성이 강하여 입자성 물질에 더 잘 흡착된다고 알려져 있다(Maguire 등, 1983; Dowson, 1993). 독성은 triorganotin이 가장 강하며, 그 중에서도 TBT가 주로 부착방지용 페인트에 사용되는데 효과를 증대시키기 위해 TPhT도 함께 사용된다. 성계에 대한 유기주석화합물의 독성실험에서도 TBT가 독성이 가장 큰 것으로 나타난 바 있다(한국해양연구소, 1997). 부착방지제로 사용되는 TBT는 페인트에 화학적으로 결합되어 있다가 수화에 의해 서서히 용출되면서 부착생물들의 선저부착을 억제한다.

2. 유기주석화합물의 오염원

유기주석화합물은 여러 가지 경로를 통해 해양으로 유입되는데, 그 중에서도 선박에서 녹아 나오는 부착생물 방지제(antifouling paint)가 가장 큰 유입원이며 해상구조물, 양식용 도구 등에서 유입되거나, 유상에서 사용된 농약, PVC안정제 등이 하천을 통해 유입되기도 한다.

유기주석화합물은 그들의 물리적, 화학적, 생물학적 특성에 따라 매우 다양하여 Sn은 다른 원소들보다 산업적 용도(Table 2)로 많이 사용되면서 R_4Sn , R_3SnX , R_2SnX_2 , $RSnX_3$ 형태의 많은 유기금속 유도체를 생성한다.

1960년대부터 본격적으로 선박 및 해양구조물의 부착생물방지제로 사용된 유기주석화합물은 자체 독성을 이용하여 선체 하단에 해양 동·식물이 부착되는 것을 방지하기 위해 사용되어 왔는데, 이는 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 이전에 사용되던 산화제1구리(Cu_2O)와 달리 용출시 요철이 발생하지 않아 항해불 감속시키지 않기 때문에, 연료 절감효과를 나타내는 경제적인 이유로 더욱 많이 사용되었다(Clark, 1988).

Table 2. Industrial uses of organotin compounds(Hoch, 2001)

Industrial application	Function	Organotin compounds
PVC stabilizers	Stabilization against decomposition by heat and light	DBT, MBT
Antifouling paints	Biocide	TBT, TPhT
Agrochemicals	Fungicide, Insecticide, Miticide, Antifeedant	TBT, TPhT
Wood preservation	Insecticide, Fungicide	TBT, TPhT
Glass treatment	Precursor for tin(IV) oxide films on glass	MBT
Materials protection (stone, leather, paper)	Fungicide, Algicide, Bactericide	TBT
Impregnation of textile	Insecticide, Antifeedant	TPhT
Poultry farming	Dewormer	DBT

3. 유기주석화합물의 거동

해양환경에서의 유기주석화합물의 분포와 거동 및 일반적인 분해경로를 Fig. 1에 나타내었다. TBT의 경우 수중으로 유입되는 주된 형태는 $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ (tributyltin oxide, TBTO)인데, 이는 수화된 TBT 양이온으로 해리된 후 Cl^- , HCO_3^- , OH^- 등과 결합한다. 이때 주된 형태는 pH에 따라 다른데 pH가 7보다 낮을 때는 $\text{Bu}_3\text{SnOH}_2^+$ 과 Bu_3SnCl^+ 이, pH가 8일 때는 Bu_3SnCl , Bu_3SnOH , Bu_3SnCO_3 이며, pH가 10보다 높을 때는 Bu_3SnOH 과 Bu_3SnCO_3 이 대부분이다. 해수의 일반적인 pH범위인 8에서의 반응은 다음과 같다(Batley, 1996):

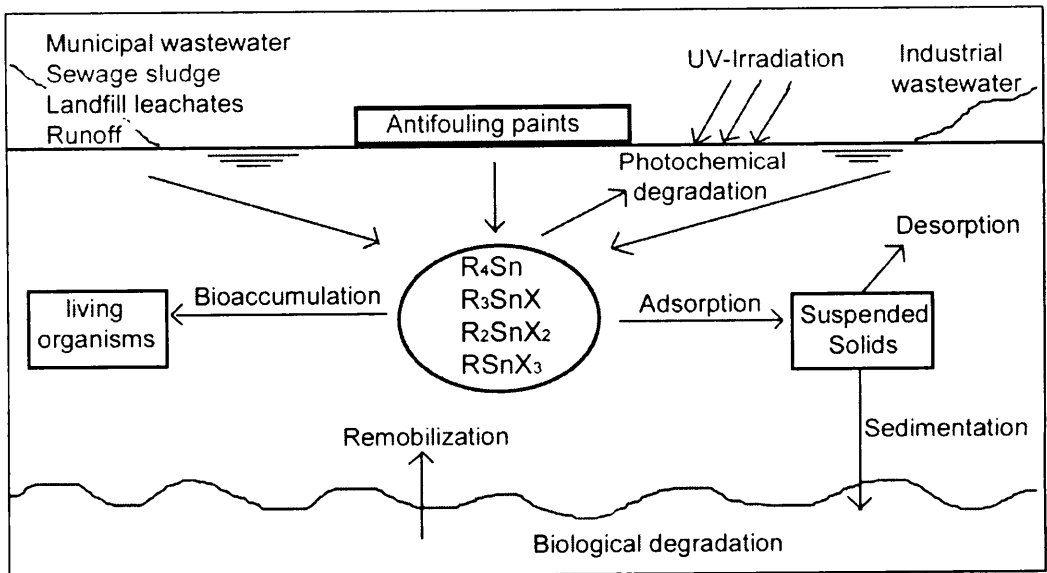
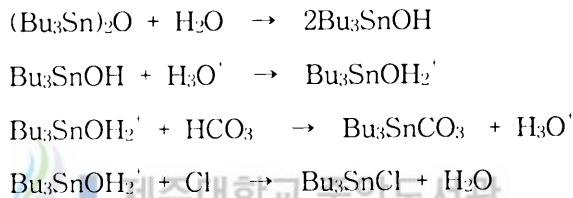


Fig. 1. Distribution and fate of organotin compounds and their general routes into the aquatic environment.(Hoch, 2001)

해수에서 TBT는 광분해를 통해 탈부틸화(debutylation)가 계속해서 일어나는데 Watanabe 등(1992)에 의하면 Table 3에서 보는 바와 같이 해수에서 광분해는 60% 이상을 차지하고, 나머지는 생물분해에 의한 것이다. 그러나 퇴적물의 경우는 이와 반대로 광분해는 10% 정도 차지하고 나머지는 생물분해로 즉 박테리아, 조류(algae), 균류와 같은 미생물에 의해 분해된다(Magure 등, 1984, Matthias와 Olson과 Brinckman, 1986; Seligman 등, 1986; Stang 과 Seligman, 1986).

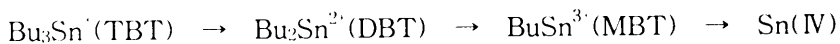
Table 3. Degradation rates(d⁻¹) for TBT removal processes in seawater
(Watanabe et al., 1992)

Process	Summer		Winter	
	SS-rich ^a	Open ocean	SS-rich ^a	Open Ocean
Biodegradation	86.1 %	19.8 %	90.4 %	36.8 %
Photolysis	13.8 %	79.9 %	8.8 %	60.6 %
Evaporation	0.1 %	0.3 %	0.8 %	2.6 %

a Suspended sediment-rich

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

수중 생물은 대부분 포유동물의 신진대사와 유사한 방법으로 TBT를 계속적인 탈부틸화 경로를 통해 분해시키며, 이 경로에 의해 다음과 같이 dibutyltin(DBT), monobutyltin(MBT)을 거쳐 최종적으로는 무기주석으로 변한다(Seligman 등, 1986; Meyers-Schulte 등, 1990; Dowson 등 1993; Saint-Louis 등, 1994):



TPhT는 탈아릴화(dearylation) 경로를 통해 분해되며 diphenyltin(DPhT), monophenyltin(MPhT)을 거쳐 최종적으로 무기주석으로 변한다(Soderqist 와 Crosby, 1980). TPhT는 퇴적물 등에 강하게 흡착되며, 수중의 암조건에서는 1달 이상 안정하나(Barn o 등, 1973) 광분해시 반감기는 14~21일 정도이다. 이와 같이 유기주석화합물은 여러 가지 조건에 따른 분해속도의 차이로 반감기가 달라지는데 주된 기작은 생물분해이며 그밖에도 광분해, 수화(hydration), 증발 등에 의해 분해된다.

TBT와 이의 분해산물인 DBT, MBT의 반감기는 Table 4와 같다. 해수와 퇴적물내의 반감기는 국소지역에 유기주석화합물의 투입이나 model을 사용하여 측정(Dowson 등, 1993; Watanabe 등, 1995)되어졌는데, 유기주석화합물의 분해는 지역적, 매질, 실험조건에 따라 차이를 보임을 알 수 있다. 해수 중에서의 TBT, DBT 및 MBT의 반감기는 각각 6~19일, 1~>15일, 2~14일이고, 퇴적물 중에서의 반감기는 TBT가 1.85년에서 8~15년 이상 등으로 큰 차이를 보였고, DBT는 1.5~6년, MBT는 1.85~3.7년으로 퇴적물에서의 유기주석화합물의 분해는 해수에서 보다 훨씬 길다는 것을 알 수 있다. 즉, 퇴적물에서의 분해속도, 특히 혐기성 상태에서의 분해속도는 해수에서보다 더욱 느린데 일반적으로 해수에서의 반감기는 일주일에서 20주까지이며 퇴적물에서의 반감기는 수개월에서 수년까지로 알려져 있다(Maguire, 1985).

Table 4. Half lives of TBT, DBT and MBT in aquatic environments(Maguire, 1996)

Species	Medium	Half-life	Location/source of medium	Reference
TBT	Seawater	6~13 day (in sunlight)	San Diego Harbor	Seligman et al (1986)
		7~19 day (in dark)	Southern England	Seligman et al (1986)
		13 days (in dark)	Osaka Bay, Japan	Hattori et al (1988)
	estuarine sediment	6 days (in sunlight)	San Diego Harbor	Seligman et al (1988)
		3.8 years	Georges River	Kilby and Batley (1993)
		1.85 years	Tamaki Estuary	de Mora et al (1989)
marine sediment	>8~15 years	Arcachon Bay	Astruc et al (1990)	
DBT	seawater	8~>15 days	Osaka, Japan	Hattori et al (1988)
		4~10 days in filtered solutions	Osaka Bay, Japan	Watanabe et al (1992)
	estuarine sediment	1~7 days (in lab window)	New Hampshire	Francois et al (1989)
		6 years	Georges River	Kilby and Batley (1993)
fresh water/ estuarine sediment	1.5~3 years	Southeast England	Dowson et al (1993)	
MBT	seawater	2~14days (in lab window)	New Hampshire	Francois et al (1989)
	fresh water/ estuarine sediment	1.8~3.7years (estuarine sediment)	southeast England	Dowson et al (1993)

Ⅲ. 연구내용 및 방법

1. 조사지역 특성

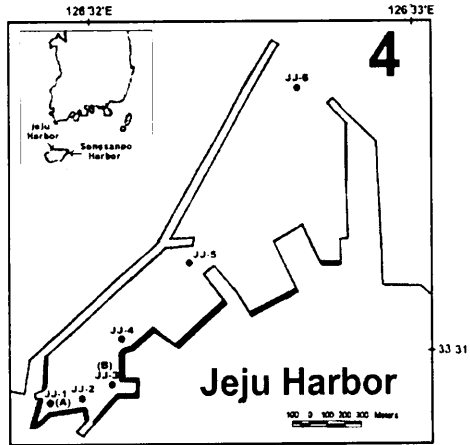
제주항은 제주도의 북부 중앙에 위치하고 있으며, 항내 수면적 790천 m²를 보유하는 항만법상 개항장이고 무역항으로 항만의 경계는 서방과제 첨단 1 km에서 사라봉 동단과 화북포구 서단 중간을 연결한 선내로 항내수심은 2.0~11.0 m(간만의 차: 2.1 m)이다. 항내에는 많은 소형어선과 대형선박이 정박하고 있고, 항 안쪽에 수리조선소가 위치하고 있어 선박에 칠해지는 부착방지용 방오도료 내에 함유된 고농도의 TBT와 TPhT가 다량 해양으로 방출될 수 있는 환경을 가지고 있었다. 항 안쪽으로 갈수록 산지전으로부터 유입되는 오염물질의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

성산포항은 성산반도의 지협을 사이에 두고 북측에 오조리포, 남측에 성산포가 있으며 이들 두포를 성산포항이라 한다. 성산포항은 연안항으로 내항 수심은 3.5~4 m이고 외항 수심은 7.5 m이며, 항내 수면적은 256,000 m²이다. 항내에는 많은 소형어선이 정박하고 있으며, 퇴적물은 대부분이 모래와 저니가 혼합되어 있었으며, 외항은 넓은 지역에 걸쳐 암반이 존재하고 있었다.

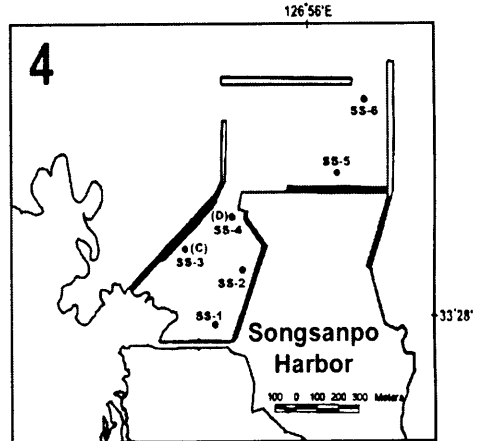
서귀포항은 제주도의 남부 중앙에 위치하고 있으며, 항내 수면적 273천 m²를 보유하는 항만법상 무역항이다. 문섬·새섬 등이 천연의 방파제 구실을 하고 있고, 해안선에서 새섬까지 방파제 280 m를 돌출시키고 동쪽의 개방부는 동방파제 125 m를 구축하여 항내 정운을 유지하고 있으며, 외항개발에 따른 방파제가 500 m 가량 축조되었다. 항내수심은 3~6 m(간만의 차: 2.3 m)로 수심이 외해로 향할수록 해안선과 평행하게 깊어지는데 서귀포항 북안을 중심으로 수심이 내측은 3 m전후로 매우 얇고 외측은 15 m전후로 깊어진다.

한림항은 제주도 서북쪽에 위치하고 있으며 연안항으로 연·근해어업의 중심지로서

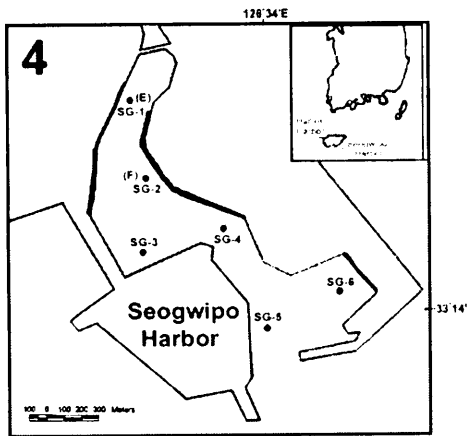
(a) Jeju Harbor



(b) Songsanpo Harbor



(c) Seogwipo Harbor



(d) Hallim Harbor

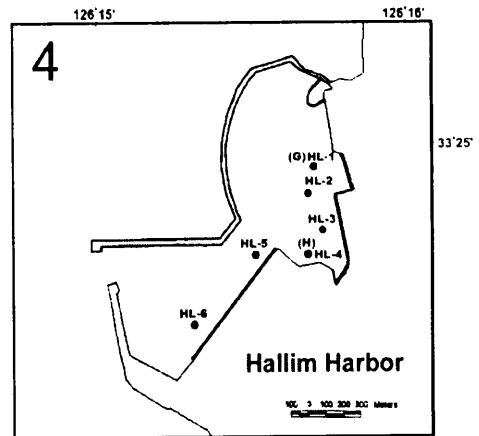


Fig. 2. Sampling sites inside harbors of Jeju Island.

(█ : mooring site, A~G: core sampling)

난류성 어족의 회유로이며 월동장으로 각종 어류와 해조류가 풍부하고 지하해수의 용출 등 수산업이 발달하기에 좋은 여건을 가지고 있다. 항내 수면적 442,000 m²를 보유하고, 길게 뻗은 외항방파제와 두 개의 내항방파제로 이루어져 있으며, 내측의 수심은 4 m정도이고 방파제 외측부근은 10 m정도이다. 항구 외해의 북서쪽은 수심이 20 m 정도로 조사해역 중 가장 깊고 서방파제 외측부근은 수심 10~12 m정도이다(제주지방해양수산청, 1997).

2. 시료채취

제주도 연안에서 유기주석화합물의 오염현황을 조사하기 위해 대표되는 주요 항만인 제주항, 성산포항, 서귀포항 및 한림항을 대상으로 Fig. 2의 각 정점에서 표층퇴적물과 주상퇴적물은 2001년 6월, 9월, 12월 3회에 걸쳐 채취하였고, 해수는 2001년 12월에 채수하였다.

해수는 각 항내의 6개 정점에서 4 ℓ를 미리 세척한 갈색 유리 carboys병에 채수하여 아이스박스에 넣어 실험실로 운반한 다음, 즉시 추출하였다.

퇴적물은 SCUBA diving에 의해 표층퇴적물과 주상퇴적물을 채취하였다. 표층퇴적물은 해수와 동일한 6개 정점에서 미리 세척한 wide mouth jar(내경 5 cm×길이 6.5 cm)를 이용하여 표층퇴적물(0~4 cm)을 채취하였고, 주상퇴적물은 각 항내의 환경에 따라 퇴적물이 많이 쌓여 있는 2개의 정점에서 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.

3. 분석방법

1) 유기주석화합물의 분석

유기주석화합물을 정성·정량 분석하는 과정은 크게 시료의 산처리(acid digestion),

용매추출(solvent extraction), 유도체화(derivatization), 정제(clean-up), 분석(analysis)의 5단계로 이루어졌으며, 일관된 평가와 신뢰할만한 분석절차를 입증하기 위해 모든 시료의 회수율을 측정하여 적용하였다.

본 실험에 사용된 표준물질인 TBT(96%), DBT(96%), MBT(98%), MPhT(98%), DPhT(96%) 및 TPhT(95%)는 염소화합물로 Adrich사(USA) 제품을 사용하였고, internal standard로서 내부표준물질인 tetrabutyltin(TeBT, 93%)은 Adrich사(USA) 제품, surrogate standard로서 surrogate 물질인 tripenyltin(TPenT, 95%)은 KANTO사(Japan) 제품을 사용하였다. Tropolone(98%), Grignard 시약인 hexylmagnesium bromide(HMB)는 Adrich사(USA)의 제품, 추출용매 methylene chloride는 Fisher사(USA)의 HPLC급을 사용하였으며, n-hexane은 TEDIA의 HPLC급을 사용하였다. 그 외 시약은 시판 특급 이상의 것을 사용하였다.

(1) 퇴적물

퇴적물 5 ± 0.01 g을 50 ml 유리 원심분리관에 취하여 TPenT를 넣은 후 1:1 염산(HCl)을 10 ml 넣어 30분간 방치하였다. 방치가 끝나면 0.1% tropolone이 함유된 methylene chloride를 20 ml 넣고, 진탕기로 3시간 동안 진탕한 다음 2000 rpm에서 15분간 원심분리 시키고 2 ml의 유기용매층을 15 ml 유리시험관에 옮겨 담고, 시험관의 추출액을 깨끗한 질소기체를 사용하여 25 μ l 정도로 농축한 후 hexane 2 ml를 넣어 용매를 치환하였다. 여기에 2M HMB 250 μ l를 넣고 15초간 vortex로 섞어주고 20분간 방치한 후 0.4N 황산(H_2SO_4)을 4 ml 첨가하여 반응하지 않은 HMB를 분해시킨 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 vial에 받았다. 고속감압농축기(Turbo Vap[®] 500)를 이용하여 1 ml로 농축시킨 후 TeBT를 넣어 GC-FPD로 분석하였다. 분석조건은 table 5와 같다.

(2) 해수

1 l의 해수를 2 l 유리 분액갈때기에 넣은 후 염산을 사용하여 pH 2가 되도록 하였다. 0.1% tropolone이 함유된 methylene chloride를 20 ml 넣고 TPenT를 넣었다.

Table 5. GC/FPD operating condition

Instrument	Hewlett-Packard HP 5890 Series
Detector	Flame photometric detector(FPD) equipped with a tin mode filter 610 nm
Instrumental Setting	
Injection Volume	2 μl
Injection mode	splitless
Detector temp.	250 $^{\circ}\text{C}$
Injector temp.	225 $^{\circ}\text{C}$
Carrier gas	He
Detector flow rate	100 cm^3/min for air 170 cm^3/min for H_2
Column head pressure	28 psi
Temperature Program	
Initial temp.	50 $^{\circ}\text{C}$
Initial time	3 min
Ramp rate	30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$
Final temp.	200 $^{\circ}\text{C}$
Final time	5 min
Ramp rate	40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$
Bake-out temp.	240 $^{\circ}\text{C}$
Bake-out time	12 min
Column : Supelco SPB^{1M}-1	
Material	fused silica capillary tubing
Length	30 m
Internal diameter	0.25 mm
Stationary phase	SPB-1
Film thickness	0.25 μm

3분간 흔들고 5분 정도 방치하여 유기용매층을 분리하는 조작을 반복하여 추출하였다. 나머지 3 l 해수에 대해서도 똑같은 방법으로 추출한 후 유기용매층을 회전증발농축기(Buchi R-124)를 이용하여 2 ml로 농축시키고, 15 ml 유리시험관에 옮겨 담은 후, 시험관의 추출액을 깨끗한 질소기체를 사용하여 25 μl 정도로 농축한 후 hexane 2 ml를 넣어 용매를 치환하였다. 여기에 2M HMB 250 μl 넣고 15초간 vortex로 섞어 주고 20분간 방치한 후 0.4N 황산 4 ml를 첨가하여 반응하지 않은 HMB를 분해시킨 후 2000 rpm에서 15분간 원심분리 하였다. 상등액(유기용매층)을 일회용 파스츄어 피펫을 이용하여 5 ml hexane으로 미리 세척한 2 g activated florasil column을 통과시켜 유리 vial에 받았다. Florasil column에 hexane 4 ml를 통과시켜 같은 vial에 받았

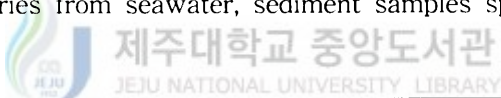
다. 고속감압농축기(Turbo Vap[®] 500)를 이용하여 1 ml로 농축시킨 후 TeBT을 넣어 GC-FPD로 분석하였다.

(3) 회수율

가) 혼합표준용액 첨가에 의한 회수율

해수 및 퇴적물에 표준물질을 가한 후 각 시료의 분석방법에 따라 회수율을 측정된 결과 Table 6과 같다. Butyltin(BT)화합물의 회수율을 살펴보면 TBT와 DBT는 시료의 종류에 관계없이 92% 이상의 높은 회수율을 보였으나 MBT에 대해서는 시료의 종류에 따라 다소 차이를 보이며 60~70%의 낮은 회수율을 보였다. Phenyltin(PhT) 화합물은 TPhT와 DPhT에 대해서는 87~94%의 높은 회수율을 보이나, MPhT는 62~67%의 낮은 회수율을 보였다.

Table 6. The recoveries from seawater, sediment samples spiked with organotin compounds



Materix	Recovery (%) ^a					
	TBT	DBT	MBT	MPhT	DPhT	TPhT
Seawater	97 ± 5	95 ± 4	76 ± 5	67 ± 5	92 ± 6	94 ± 4
Sediment	95 ± 5	92 ± 6	66 ± 5	62 ± 7	87 ± 5	90 ± 3

^a n=7

나) Surrogate 물질의 회수율

해수 및 퇴적물 시료에 전처리 첫 단계에서 첨가한 surrogate 물질(TPenT)과 마지막 단계에서 첨가한 내부표준물질(TeBT)의 면적비로서 산정하였다. 이것은 전처리를 포함한 전 분석과정에서 발생하는 오차를 보정하기 위한 것이다. Surrogate 물질의 평균 회수율은 퇴적물은 76 ± 7%, 해수는 87 ± 5%로 나타났고, 이를 모든 시료에 적용하였다.

(4) 검출한계

해수 및 퇴적물 중의 유기주석화합물에 대한 검출한계는 동일한 7개의 시료에 표준 용액을 첨가하여 분석한 농도에 대한 표준편차와 자유도 6 및 99% 신뢰수준의 계수 t값(3.14)을 곱하여 구하였으며, 그 결과는 Table 7과 같다. MBT는 다른 유기주석화합물에 비해 검출한계가 높다. 이것은 MBT가 소수성의 유기사슬과 함께 주석원소가 극성을 띠고 있어 가스크로마토 그래프상에서 상대적으로 반응이 낮고 추출시의 편차가 크기 때문이다(W. J. Shim., 2000).

Table 7. Detection limits of organotin compounds for each of the seawater and sediment samples

Materix	Detection limit ^b					
	TBT	DBT	MBT	MPhT	DPhT	TPhT
Seawater (ng Sn/ℓ)	0.5	0.5	1.0	2.0	1.0	1.0
Sediment (ng Sn/g dry wt).	2.0	1.5	4.0	5.0	3.0	2.0

^b n=7

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 1N 염산 5 ml을 주의 깊게 첨가하여, 초음파 발생장치 등을 이용해 잘 혼합시키면서 탄산염을 제거하였다. 이를 3~4시간 정도를 방치해 두었다가 재차 6N 염산을 수방울 가하여 잔류하는 탄산염을 제거한 후, 2000 rpm에서 원심분리시키고 상등액을 버린 후 3 ml의 순수를 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(Leco Model CHN-900)를 이용하여 측정하였다.

3) 입도분석

퇴적물의 입도는 Ingram의 분석법(1971)에 따라 염산(10%)과 과산화수소(15%)를 첨가하여 탄산염과 유기물을 제거한 후 습식체질법으로서 4 Ø (63 µm)표준체를 이용하여 시료를 4 Ø (63 µm)보다 조립한 시료와 세립한 니질(mud)시료로 분리하였다. 조립한 시료를 건조시켜 건식체질법으로서 1 Ø (2 mm)표준체를 이용하여 1 Ø (2 mm)보다 큰 입자는 역질(gravel)시료로 하고, 1~4 Ø의 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.

4) 방사성동위원소의 측정

퇴적속도를 추정하기 위하여 주상퇴적물 중의 방사성동위원소 분석을 한국기초과학 연구소에 의뢰하여 측정하였다. 건조시료 3~4 g을 저배경방사능 우물형 고순도 게르마늄 감마선 분석기(Well type HPGe gamma detector with Ultra-Low level Cryostat)를 이용하여 퇴적물 중의 ^{210}Pb 와 ^{137}Cs 을 분석하였다. ^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{214}Pb , ^{214}Bi 와 ^{137}Cs 의 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.

IV. 결과 및 고찰

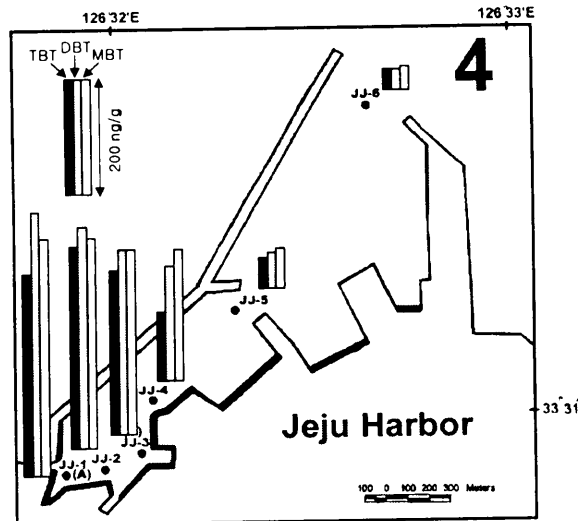
1. 농도분포 특성

1) 제주항

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), 81~1,356 ng/g(676 ± 446 ng/g)로 다른 해역과 비교하여 매우 높은 농도를 보였다(Fig. 3(a)). BT화합물의 농도는 수리조선소 인근에 위치한 정점 JJ-1~JJ-3까지 평균 1,071 ng/g 이었고, 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, 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 밖으로 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 사료되며, 이는 BT화합물의 퇴적물 내 농축은 유입원에 인접한 지역에 국지적으로 나타나는 현상을 말해주고 있다.

(a) Butyltin Compounds



(b) Phenyltin Compounds

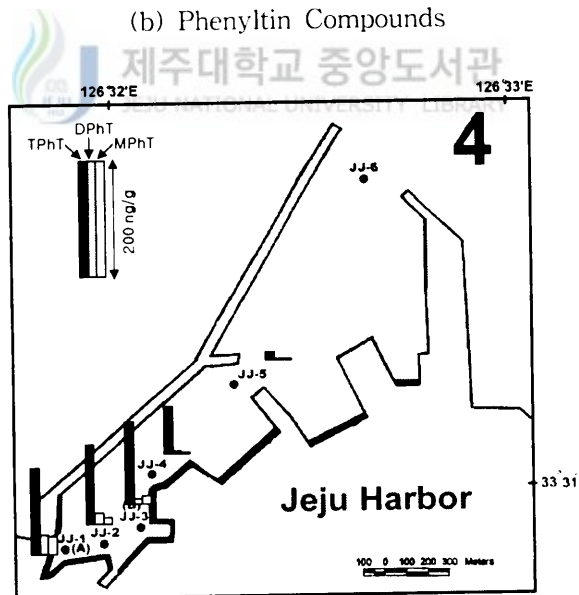


Fig. 3. Distribution of butyltin compounds(a) and phenyltin compounds(b) in surface sediments inside Jeju Harbor.

TBT는 해수 중에서 입자에 쉽게 흡착되어 퇴적된 후, 점차적으로 DBT와 MBT로 순차적으로 분해되므로(Seligman, 1986), 총 BT화합물의 농도에 대한 TBT, DBT, MBT의 농도비로부터 새롭게 유입되는 TBT의 정도를 가늠할 수 있다. BT화합물의 총 농도에 대한 TBT, DBT, MBT의 농도 비는 각각 평균 29%, 35%, 37%로 대부분 DBT와 MBT가 주로 분포하고 있었다. 1998년의 제주항의 퇴적물 중에 DBT(약 55%)가 가장 높게 분포하고 있었던 것(안, 1998)으로 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 검출되었고, 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 보였으며, JJ-1지점에서 총 PhT화합물이 215 ng/g으로 최고값을 보였다(Fig. 3(b)). 총 PhT화합물 농도에 대한 TPhT, DPhT, MPhT의 농도 비는 각각 평균 10%, 11%, 79%로 대부분 MPhT가 높게 분포하고 있음을 알 수 있었다.

PhT화합물이 BT화합물에 비해 검출되지 않거나 미량의 농도가 분포함을 알 수 있었는데, 이는 TPhT가 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 Kow)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(한국해양연구소, 1996).

제주항의 Fig. 2(a)의 정점 JJ-1(A)과 정점 JJ-2(B)에서 채취된 주상퇴적물 중의 유기주석화합물의 수직적 농도분포를 Fig. 4에 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($1,074 \pm 180$ ng/g)의 범위로 본 연구에서 조사된 주상퇴적물 중 가장 높은 농도를 보였다. 총 BT화합물의 농도에 대한 각 화합물 사이의 농도 비는 TBT, DBT, MBT 각각 25%, 39%, 36%로 표층퇴적물과 마찬가지로 DBT와 MBT가 주로 분포하고 있었다. 깊이에 따른 농도분포를 살펴보면 깊이 4 cm에서 가장 높은 농도를 보이고 있었는데, 이는 정점 A의 위치가 소형선박들이 많이 정박해 있는 곳일 뿐만 아니라 수심이 가장 낮은 곳으로 선박의 입·출항시 교란되었기 때문으로 사료된다. 깊이가 깊어질수록 TBT와 MBT는 동일한 형태의 수직 농도분포를 보였으나, DBT는 거의 변화가 없었다.

정점 A의 주상퇴적물 중의 TPhT, DPhT, 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 BT화합물과 마찬가지로 PhT화합물에 대해서도 본 연구에서 조사된 주상퇴적물 중 가장 높은 농도를 보였다. 주로 MPhT로 분포하고 있었으며, 뚜렷한 축적 경향을 보이지는 않았다.

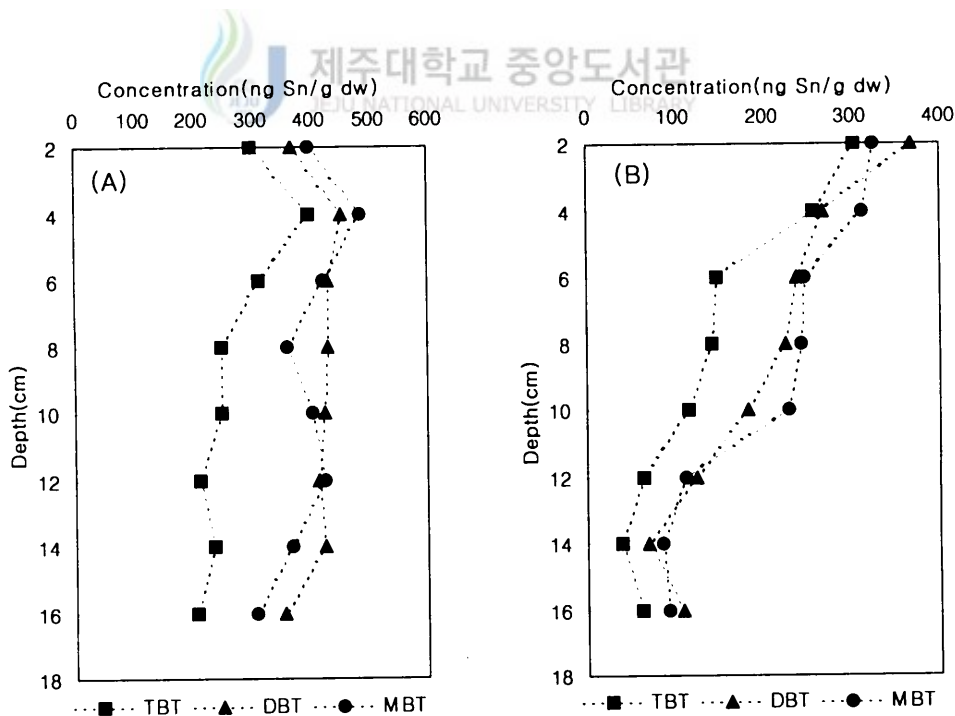


Fig. 4. Profiles of butyltin concentrations in core sediments(A, B) inside Jeju Harbor.

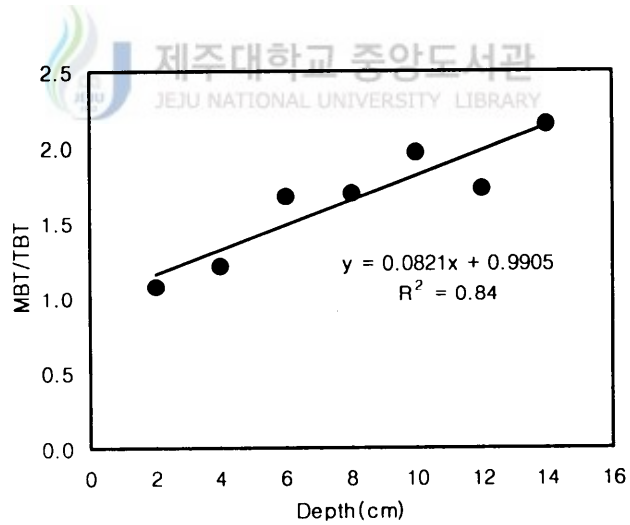
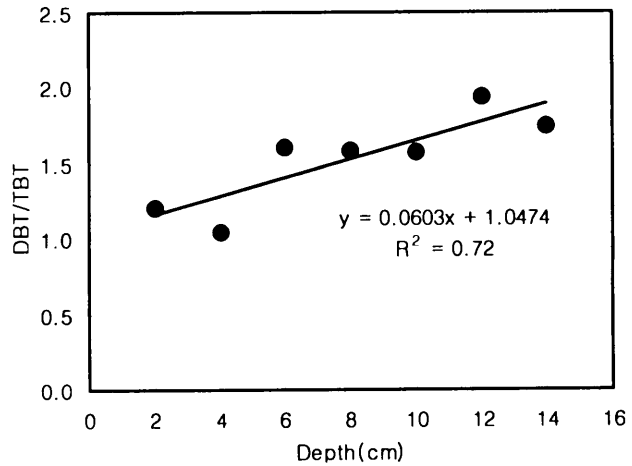


Fig. 5. Depth profile of MBT and DBT to TBT concentration ratios in core sediment(B) inside Jeju Harbor.

정점 B의 주상퇴적물의 TBT의 수직적인 농도분포는 다른 주상퇴적물과는 달리 표층에서 305 ng/g으로 가장 높은 농도를 보였으며, 깊이가 깊어질수록 각 화합물의 농도가 감소하는 경향을 보이다가 14~16 cm에서 다시 증가하였고, DBT와 MBT도 비슷한 경향을 보였다. TBT, DBT, 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), 164~1,214 ng/g(546 ± 86 ng/g)의 범위로 정점 A 보다는 낮은 농도분포를 보였으며, 농도비는 TBT, DBT, 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/TBT, MBT/TBT의 비가 점차 증가하는 경향을 보였는데, 이는 TBT가 DBT와 MBT로 시간에 따라 분해되고 있음을 보여주고 있다(Fig. 5).

정점 B의 TPhT, DPhT, 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 대부분 MPhT가 많이 분포하고 있었으며, 깊이에 따른 뚜렷한 농도변화는 나타나지 않았다.



2) 성산포항

제주도의 동부에 위치한 성산포항 방파제 안쪽의 총 6개 정점의 표층퇴적물에서 유기석화합물을 분석하였으며, 모든 시료에서 BT화합물이 검출되었다. TBT, DBT, MBT 및 총BT화합물의 농도는 각각 12~102 ng/g(44 ± 29 ng/g), 12~136 ng/g(44 ± 35 ng/g), 25~182 ng/g(79 ± 45 ng/g), 63~420 ng/g(167 ± 105 ng/g)으로 제주항과 비교해 전반적으로 낮은 농도 범위를 보였다(Fig. 6). 성산포항의 표층퇴적물 중의 BT화합물의 농도분포는 다른 정점에 비해 소형선박이 많이 정박해 있는 SS-2 지점에서 344 ng/g으로 가장 높은 농도를 보였으며, 주로 도항선과 컨테이너선 및 대형선박들이 위치한 SS-4와 SS-5에서도 다소 높은 농도분포를 보였다.

BT화합물의 총 농도에 대한 TBT, DBT, MBT의 농도 비는 각각 평균 26%, 24%, 49%로 MBT가 가장 많이 분포하고 있었다. 동일한 해역에서의 1998년 자료(안, 1998)에서의 대부분 TBT가 분포한 것과는 다소 다르게 나타났는데, 이는 퇴적물 중에 축적된 TBT가 분해되었거나 해수 중의 TBT의 분해로 인해 주로 생성된 MBT가 퇴적

물 중에 축적되었기 때문인 것으로 사료된다.

성산포항의 표층퇴적물 시료에서 PhT화합물은 6개 정점 중 5개의 정점에서 검출되었고, 농도범위는 MPhT 및 총 PhT화합물이 각각 N.D.~55 ng/g(22 ± 18 ng/g), N. D.~77 ng/g(27 ± 22 ng/g)이었고, TPhT와 DPhT는 검출한계 이하로 거의 검출되지 않았다. SS-4 지점에서 총 PhT가 60 ng/g으로 최고값을 보였으며, 총 PhT화합물 농도에 대한 TPhT, DPhT, MPhT의 농도 비는 각각 평균 13%, 4%, 83%로 제주항과 마찬가지로 대부분 MPhT가 높게 분포하고 있음을 알 수 있었다.

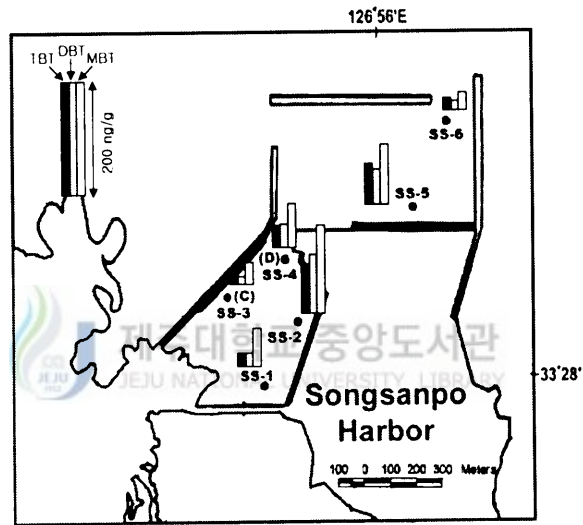


Fig. 6. Distribution of butyltin compounds in surface sediments inside Songsanpo Harbor.

성산포항에서는 Fig. 2(b)의 정점 SS-3(C)과 정점 SS-4(D) 두 지점에서 주상퇴적물을 채취하였고, BT화합물 농도의 수직 분포를 Fig. 7에 나타내었다.

정점 C에서의 TBT, DBT, MBT와 총 BT화합물의 농도는 각각 8~32 ng/g(17 ± 5 ng/g), 7~24 ng/g(15 ± 3 ng/g), 23~55 ng/g(36 ± 8 ng/g), 50~93 ng/g(68 ± 7 ng/g)의 범위로 본 연구에서 조사된 주상퇴적물 중 가장 낮은 농도를 보였다. 총 BT화합물의 농도에 대한 각 화합물 사이의 농도 비는 TBT, DBT, MBT 각각 26%, 22%, 52%로 성산포항의 표층퇴적물과 마찬가지로 대부분 MBT가 많이 분포하고 있었다.

정점 C는 정점 A와 마찬가지로 깊이 4 cm에서 가장 높은 농도를 보이고 있었으며, TBT는 6 cm까지는 감소하였으나 깊이가 깊어질수록 농도의 변화가 거의 없었고, MBT는 8 cm까지 감소하다가 12 cm 증가한 후 다시 감소하는 경향을 보였으며, DBT는 뚜렷한 변화를 보이지 않았다.

정점 D의 주상퇴적물 중의 TBT, DBT, MBT와 총 BT화합물의 농도는 각각 31~45 ng/g(38 ± 8 ng/g), 35~56 ng/g(45 ± 11 ng/g), 54~99 ng/g(71 ± 24 ng/g), 130~181 ng/g(154 ± 27 ng/g)의 범위로 같은 지역의 정점 C의 주상퇴적물보다 높은 농도를 보이고 있었는데, 이는 정점 C보다 많은 소형선박들과 도항선이 정박하는 위치로서 선박에서 많은 유기주석화합물이 용출된 것으로 사료된다. 총 BT화합물의 농도에 대한 각 화합물 사이의 농도 비는 TBT, DBT, MBT 각각 26%, 29%, 46%로 주로 MBT가 많이 분포하고 있었다.

정점 D는 MBT > DBT > TBT의 농도 순으로 변하고 있기는 하나, 깊이에 따른 일정한 형태의 변화하는 양상을 보이지는 않고 있어 주상퇴적물이 과거에 해류나 선박 운행 등에 의해 교란되어진 것으로 사료된다.

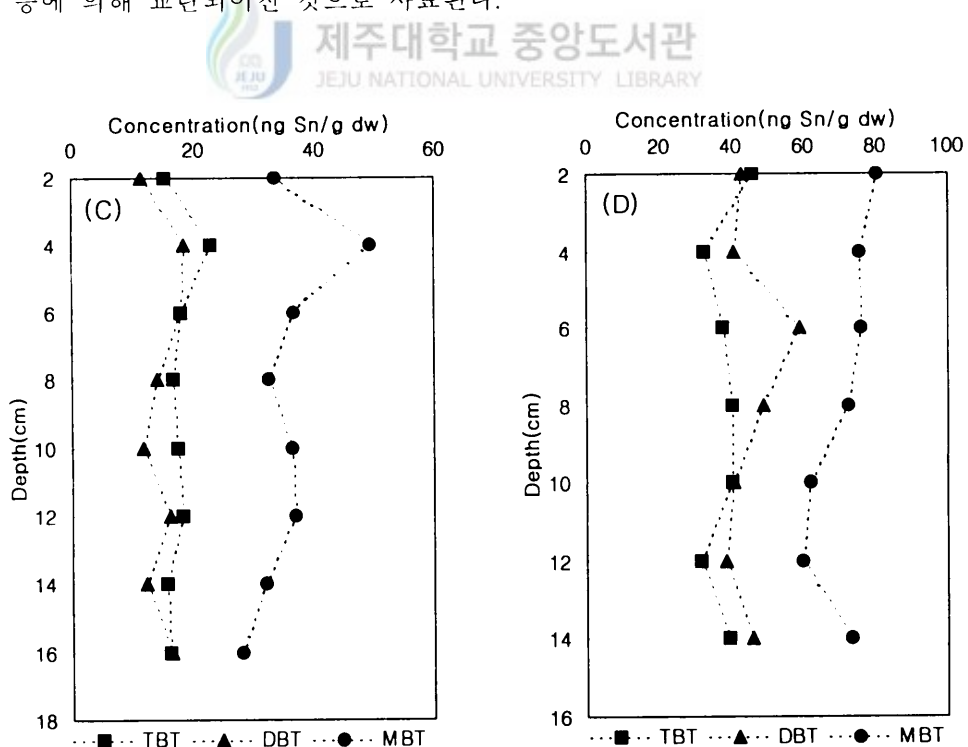


Fig. 7. Profiles of butyltin concentrations in core sediments inside Songsanpo Harbor.

3) 서귀포항

제주도의 남부 중앙에 위치한 서귀포항의 6개 정점에서 채집된 모든 표층퇴적물 시료에서 BT화합물이 검출되었고, TBT, DBT, MBT 및 총 BT화합물의 농도범위는 각각 7~74 ng/g(37 ± 20 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)으로 본 연구의 조사지역 중 가장 낮은 농도분포를 보였다(Fig. 8).

BT화합물의 농도는 대부분의 소형선박들이 정박해 있는 SG-1, SG-2, SG-4 지점에서 150 ng/g 이상의 높은 농도를 보였으며 SG-3, SG-5 및 SG-6 지점은 상대적으로 낮은 값을 보였다. 문섭·새섬 등이 천연의 방파제 구실을 하고 있고, 제주항과 마찬가지로 항만법상 무역항임에도 불구하고 조사지역 중 표층퇴적물 중의 BT화합물의 농도가 가장 낮게 분포하는 것은 유출량이 22,970 m³/D인 연외천(천지연 폭포)이 항 전체에 계속적으로 유입되고 있어 유량 변동이 크기 때문에 해수의 순환에 의한 영향을 크게 받고 있기 때문인 것으로 판단된다.

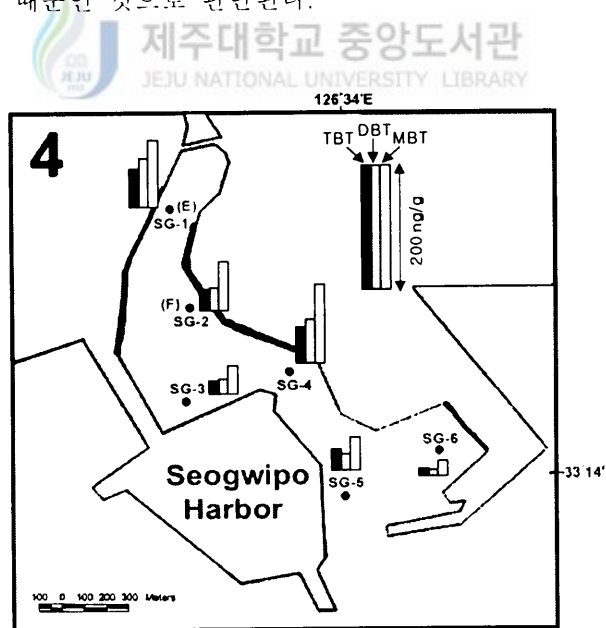


Fig. 8. Distribution of butyltin compounds in surface sediments inside Seogwipo Harbor.

BT화합물의 총 농도에 대한 TBT, DBT, MBT의 농도 비는 각각 평균 25%, 25%, 50%로 성산포항과 마찬가지로 대부분 MBT가 많이 분포하고 있음을 알 수 있었다.

PhT화합물은 6개 정점 중 SG-4 정점에서만 검출되었고, 이는 MPhT가 21~32 ng/g(평균 27 ng/g)였으며, TPhT와 DPhT는 검출되지 않았다.

서귀포항은 Fig. 2(c)의 정점 SG-1(E)과 정점 SG-2(F) 두 정점에서 주상퇴적물을 채취하였고, BT화합물 농도의 수직 분포를 Fig. 9에 나타내었다.

정점 E에서의 TBT, DBT, MBT와 총 BT화합물의 농도는 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)의 범위였으며, 총 BT화합물 농도에 대한 각 화합물 사이의 농도 비는 TBT, DBT, MBT 각각 28%, 31%, 40%로 표층퇴적물과 마찬가지로 대부분 MBT가 많이 분포하고 있었다.

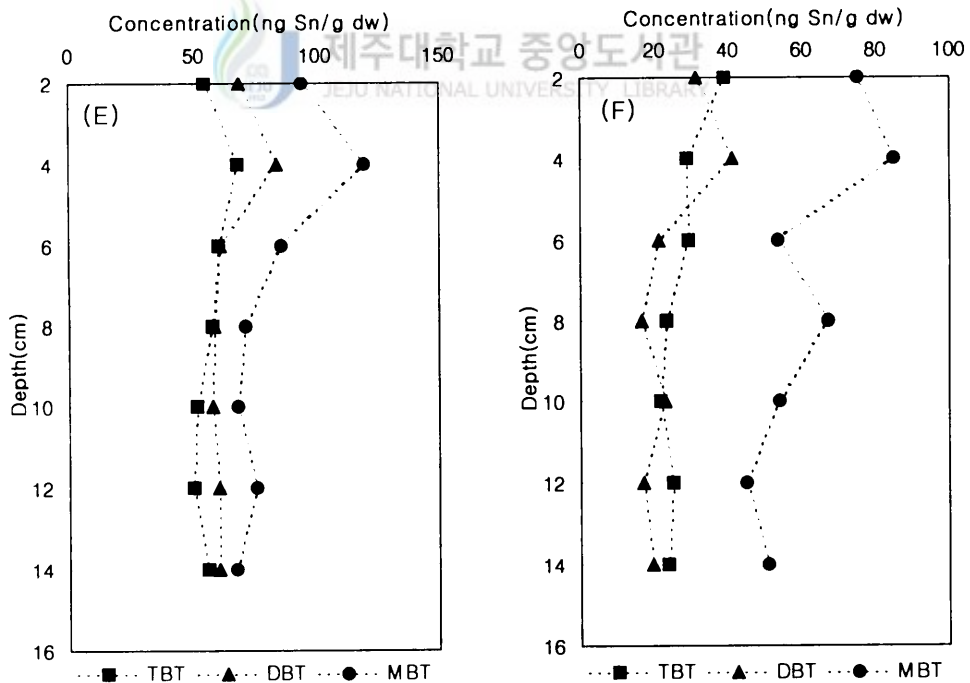


Fig. 9. Profiles of butyltin concentrations in core sediments inside Seogwipo Harbor.

정점 E는 정점 A, C와 비슷한 수직적 분포를 보였는데, 깊이 4 cm에서 최대값을 보였고, 4 cm 이하에서는 깊이에 관계없이 거의 일정한 농도를 보였다. 이는 정점 E가 연외천이 바로 유입되는 곳으로서 하천 급류에 의한 퇴적물의 교란작용이 크게 일어나고 있기 때문인 것으로 사료된다.

정점 F에서의 TBT, DBT, MBT와 총 BT화합물의 농도는 각각 $16\sim 51$ ng/g(27 ± 7 ng/g), $12\sim 72$ ng/g(24 ± 8 ng/g), $21\sim 148$ ng/g(62 ± 32 ng/g), $51\sim 252$ ng/g(113 ± 43 ng/g)의 범위였으며, 총 BT화합물 농도에 대한 각 화합물 사이의 농도 비는 TBT, DBT, MBT 각각 26%, 22%, 52%로 주로 MBT가 많이 분포하고 있었다. 정점 F는 많은 선박들이 정박하고 있는 곳임에도 불구하고 정점 E에 비해 매우 낮은 농도를 보이고 있는데 이는 정점 E는 하천이 바로 유입되는 곳으로서 유상에서 사용되어진 농약 등 선박 이외의 다른 유입원에 의한 영향 때문인 것으로 판단된다.

정점 F에서의 BT화합물의 수직적 농도분포는 TBT와 DBT는 뚜렷한 변화를 보이지 않았고, MBT는 4 cm까지 증가하다 감소한 후 8 cm에서 다시 증가하다 감소하는 경향을 보였다. 이러한 양상은 성산포항의 정점 C와 비슷하나 정점 F에서 크게 나타나고 있는데, 이는 6~12 cm사이의 대칭적인 감소와 증가 곡선의 대칭적인 구조로 볼 때, 채취 정점의 퇴적물이 한 번에 걸쳐 교란을 받았거나, 준설이 일어난 것으로 사료된다.

4) 한림항

제주도의 서북쪽에 위치하고 있는 한림항의 6개 정점에서 채집된 모든 표층퇴적물 시료에서 BT화합물이 검출되었다. 검출된 BT화합물의 농도범위는 TBT, DBT, MBT 및 총 BT화합물이 각각 $31\sim 368$ ng/g(98 ± 100 ng/g), $25\sim 180$ ng/g(71 ± 50 ng/g), $54\sim 311$ ng/g(124 ± 76 ng/g), $125\sim 841$ ng/g(294 ± 220 ng/g)으로 제주항보다는 낮으나 성산포항과 서귀포항 보다는 높은 농도분포를 보였다(Fig. 10).

조사지점별 특성을 살펴보면 HL-5지점에서 BT화합물이 753 ng/g으로 최고치를 보이고 있는데, 이 지점은 다른 지점과는 달리 TBT농도가 DBT와 MBT농도보다 높게 검출되어 총 농도에 대한 농도 비를 비교하면 TBT가 41%로 가장 높고 MBT(38%), DBT(23%)순으로 감소함을 알 수 있었다. 이러한 HL-5지점에서의 상대적인 TBT 비

율은 선박의 방오도료를 통해 지속적으로 TBT가 유입되고 있음을 시사하고 있다. 각 지점의 BT화합물의 총 농도에 대한 TBT, DBT, MBT의 농도 비는 각각 평균 30%, 25%, 45%로 다른 항과 마찬가지로 대부분 MBT가 주로 분포하고 있었다.

PhT화합물은 6개 정점 중 BT화합물이 최고치를 보이고 있는 HL-5 정점에서만 검출되었고, 대부분이 MPhT(39 ng/g)였으며, TPhT(5 ng/g), DPhT(17 ng/g)순으로 분포하고 있었다.

한림항은 Fig. 2(d)의 정점 HL-1(G)과 HL-4(H)의 두 지점에서 주상퇴적물을 채취하였고, BT화합물 농도의 수직 분포를 Fig. 11에 나타내었다.

정점 G에서의 TBT, DBT, MBT와 총 BT화합물의 농도는 각각 10~65 ng/g(43 ± 20 ng/g), 13~56 ng/g(33 ± 13 ng/g), 38~162 ng/g(100 ± 39 ng/g), 66~261 ng/g(176 ± 49 ng/g)의 범위였으며, 총 BT화합물 농도에 대한 각 화합물 사이의 농도 비는 TBT, DBT, MBT 각각 24%, 19%, 57%로 대부분 MBT로 분포하고 있다. 깊이에 따라 MBT > TBT > DBT의 농도 순으로 일정한 형태의 변화 양상을 보였으며, 깊이가 깊어질수록 약간씩 감소하는 경향을 보였다.

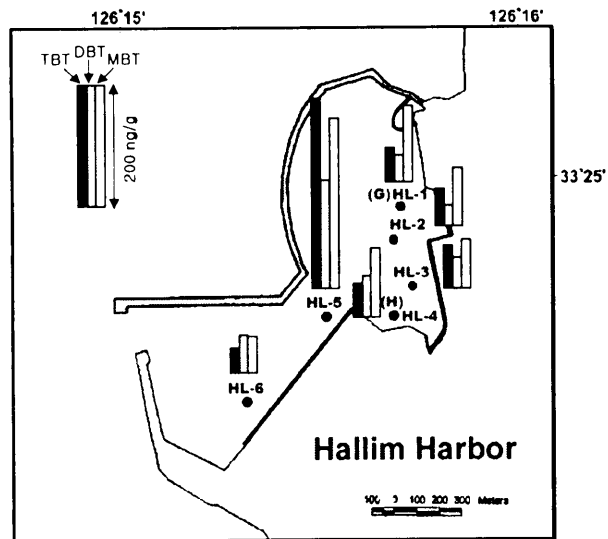


Fig. 10. Distribution of butyltin compounds in surface sediments inside Hallim Harbor.

정점 H에서의 TBT, DBT, MBT와 총 BT화합물의 농도는 각각 43~89 ng/g(58 ± 12 ng/g), 46~82 ng/g(67 ± 12 ng/g), 71~162 ng/g(102 ± 20 ng/g), 190~332 ng/g(227 ± 31 ng/g)의 범위였으며, 총 BT화합물 농도에 대한 각 화합물 사이의 농도 비는 TBT, DBT, MBT 각각 26%, 30%, 45%로 대부분 MBT로 분포하고 있었다. 정점 H는 MBT > DBT > TBT의 농도 순으로 성산포항의 정점 C와는 달리 일정한 형태로 점점 증가하다 감소하는 변화 양상을 보이고 있었다.

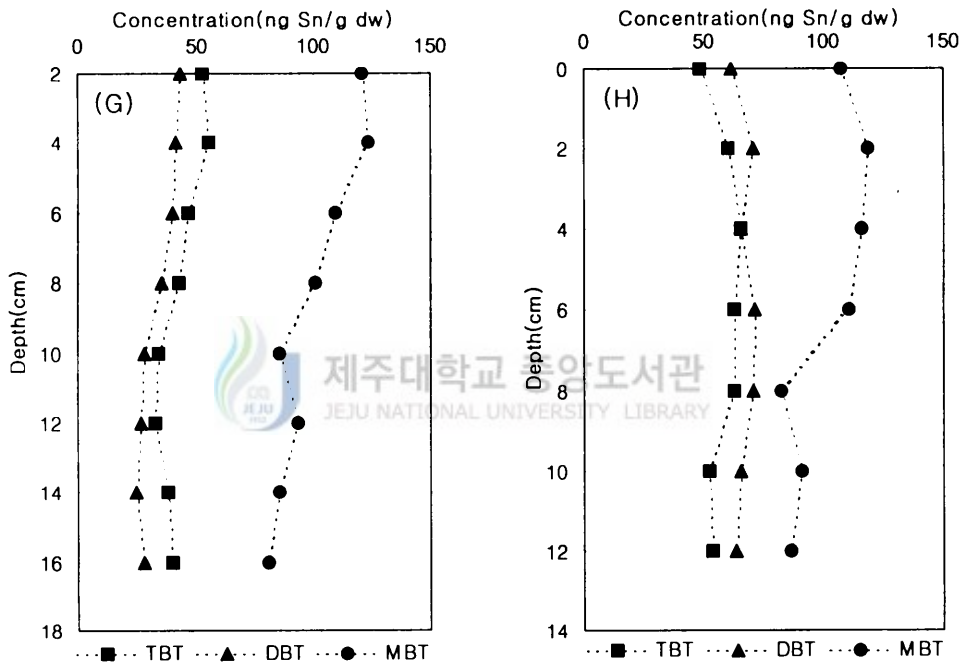


Fig. 11. Profiles of butyltin concentrations in core sediment inside Hallim Harbor.

5) 조사지역간의 비교

제주도의 주요 항만인 제주항, 성산포항, 서귀포항 및 한림항 내 표층퇴적물에서 BT화합물이 모두 검출되었다. 전 조사기간 동안 총 BT화합물의 농도범위를 보면 제주항은 81~1,356 ng/g(676 ± 446 ng/g), 성산포항 63~420 ng/g(167 ± 105 ng/g), 서귀포항 35~297 ng/g(147 ± 82 ng/g), 한림항 125~841 ng/g(294 ± 220 ng/g)으로 표층퇴

적물에서의 BT화합물은 제주항> 한림항> 성산포항> 서귀포항 순으로 높은 농도로 분포하고 있었으며 TBT, DBT, MBT에 대해서도 동일한 순으로 분포하고 있었다.

본 연구의 조사지역 표층퇴적물 중 BT화합물의 농도분포는 TBT, DBT, MBT 각각 7~408 ng/g(평균 94 ng/g), 4~538 ng/g(평균 99 ng/g), 19~492 ng/g(평균 128 ng/g)으로, 서울대학교(1996)에서 보고한 울산만의 항구, 조선소에서 TBT 26~13,300 ng/g, DBT N.D.~5,090 ng/g, MBT N.D.~1,390 ng/g, 부산항구에서의 TBT 16~2,360 ng/g, DBT N.D.~911 ng/g, MBT 7~232 ng/g 의 농도분포보다는 낮았으며, 심(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 홍(1996)이 보고한 조선소가 위치하고 있는 옥포만에서의 TBT 5~2,650 ng/g(평균 483 ng/g), DBT N.D.~307ng/g(평균 76 ng/g), MBT N.D.~309 ng/g(평균 74 ng/g)의 농도분포와 비슷한 수준이었으며, 최(1997)가 보고한 마산만에서의 TBT N.D.~233 ng/g(평균 66 ng/g), DBT N.D.~197 ng/g(평균 36 ng/g), MBT N.D.~684 ng/g(평균 68 ng/g) 농도보다는 높은 분포를 보였으며, 김(1997)이 보고한 광양만내 TBT N.D.~8.5 ng/g(평균 3.5 ng/g), DBT N.D.~1.5 ng/g(평균 0.1 ng/g), MBT N.D.의 농도분포 보다는 매우 높았다.

외국의 경우와 비교하면(Table 8) 프랑스의 Arcachon 항(1996~1997)에서의 TBT 8,150 ng/g, DBT 3,980 ng/g, MBT 4,025 ng/g, 독일 북부와 Baltic 해(1997~1998)에서의 TBT 73~15,130 ng/g, DBT 20~10,780 ng/g, MBT 6~815 ng/g, 스페인의 Cadiz 연안(1992)의 TBT 250~14,150 ng/g, DBT 73~1,200 ng/g, MBT 27~350 ng/g과 북동 및 남동 지중해 연안(1995~2000)에서의 TBT 124~18,722 ng/g, DBT 92~6,860 ng/g, MBT 7~1,674 ng/g 보다는 낮은 농도분포를 보였으며, 미국의 San Pedro 만(1986~1991)에서의 TBT 10 ng/g, DBT 10 ng/g, MBT 5 ng/g과 그린란드의 Nuuk(1997)에서의 TBT 417 ng/g, DBT 20 ng/g, MBT <2 ng/g 보다는 높은 농도분포를 보였다.

Table 8. Concentration (ng Sn/g dry wt) of organotin compounds in sediments from different areas in the world

Location	Year	MBT	DBT	TBT	MPHT	DPHT	TPHT	Refs.
Mediterranean north-eastern coast, Spain	1998	430	1,800	9,260	8	5,840	12,272	Tolosa(1992)
Auckland, New Zealand	1990	n.d.	n.d.	5-3,320	n.d.	n.d.	n.d.	de Mora(1995)
Chesapeake Bay, USA	1991	0-20	8-215	37-1,440	n.d.	n.d.	n.d.	McGee(1995)
Hong Kong marina area	1998-1989	n.d.	n.d.	317,200	n.d.	n.d.	n.d.	Ko(1995)
Cadiz Coast, south-west Spain	1992	27-350	73-1,200	250-14,150	33-630	34-430	15-940	Gomez-Ariza(1995)
East Gulf and Pacific coasts of USA	1986-1991	n.d.	n.d.	24-1,880	n.d.	n.d.	n.d.	Krone(1996)
Portland and Boothbay Harbour, USA	1990-1992	n.d.	30-4,400	60-30,250	n.d.	n.d.	n.d.	Page(1996)
San Pedro Bay, USA	1986-1991	5	10	10	n.d.	n.d.	n.d.	Venkatesan(1998)
Port of Osaka, Japan	1995-1996	n.d.	n.d.	24-5,125	n.d.	n.d.	N.D.	Harino(1998)
Arcachon harbour, France	1996-1997	4025	3980	8150	n.d.	n.d.	n.d.	Amouroux(2000)
Nuuk, Greenland	1997	<2	20	417	n.d.	n.d.	n.d.	Jacobsen and Asmund(2000)
German North and Baltic Sea Marinas	1997-1998	6-815	20-10,780	73-15,130	7-41	16-172	15-3,540	Biselli(2000)
Mediterranean north-eastern and south-eastern coast(Spain)	1995-2000	7-1,674	92-6,860	124-18,722	8-5,160	11-419	15-236	S. Diez(2002)
This Study	2001-2002	7-408	4-538	19-492	0-185	0-41	0-39	

n.d. : no data available, N.D. : not detected

6) 분배계수

Tolosa(1992)에 의해 정의된 분배계수(partition coefficient, Kd)는 해수와 퇴적물 표층의 유기주석화합물의 농도 비로서 연구해역의 퇴적물 조성 및 퇴적환경에 따라 광범위하게 변화하는 것으로 연구된 바 있다.

해수와 퇴적물 사이의 오염물의 평형분배로서 분배계수를 구하기 위해 2001년 12월에 해수를 채수하여 해수 중 유기주석화합물의 농도분포를 조사하였다(Table 9). 해수 중의 유기주석화합물은 모두 BT화합물로, PhT화합물은 검출되지 않았으며, 퇴적물에

Table 9. Concentrations of butyltin compounds in seawater(ng Sn/ℓ)

Station		TBT	DBT	MBT	Total BTs
Jeju Harbor	JJ-1	26	29	10	65
	JJ-2	15	13	9	38
	JJ-3	9	9	13	32
	JJ-4	5	6	11	22
	JJ-5	6	5	8	19
	JJ-6	6	4	6	17
	mean ± S.D.	11 ± 8	11 ± 9	10 ± 2	32 ± 18
Songsanpo Harbor	SS-1	3	4	9	17
	SS-2	3	4	9	17
	SS-3	3	10	13	26
	SS-4	3	4	10	18
	SS-5	N.D.	4	10	14
	SS-6	2	4	N.D.	6
	mean ± S.D.	2 ± 1	5 ± 2	9 ± 4	16 ± 6
Seogwipo Harbor	SG-1	51	12	13	75
	SG-2	36	21	19	76
	SG-3	19	7	10	35
	SG-5	3	5	10	18
	SG-6	5	4	8	17
	mean ± S.D.	23 ± 20	10 ± 7	12 ± 4	44 ± 29
Hallim Harbor	HL-1	17	13	13	43
	HL-3	18	13	14	45
	HL-4	9	11	12	33
	HL-5	26	12	26	65
	HL-6	7	8	11	25
	mean ± S.D.	16 ± 8	11 ± 2	15 ± 6	42 ± 15

N.D. : not detected

Table 10. Partition coefficient(Kd, BT_{sediment}/BT_{seawater}) values in surface sediments inside harbors of Jeju Island

Station	Jeju Harbor			Songsampo Harbor		
	TBT	DBT	MBT	TBT	DBT	MBT
JJ-1	12,524	13,712	48,378	12,177	8,352	8,342
JJ-2	24,702	27,007	45,668	29,310	32,151	20,022
JJ-3	23,144	39,000	24,615	9,059	1,482	2,980
JJ-4	20,800	31,833	13,727	13,176	11,547	10,087
JJ-5	3,333	7,333	9,875	-	14,048	11,898
JJ-6	3,307	4,941	6,500	10,169	3,655	-
Range	3,307 ~ 24,702	4,941 ~ 39,000	6,500 ~ 48,378	9,059 ~ 29,310	1,482 ~ 32,151	2,980 ~ 20,022
Mean	14,685	21,438	24,794	14,778	11,873	10,666
Station	Seogwipo Harbor			Hallim Harbor		
	TBT	DBT	MBT	TBT	DBT	MBT
SG-1	1,485	8,262	10,079	2,487	3,648	7,239
SG-2	1,155	2,268	6,603	5,512	4,783	6,904
SG-3	1,280	4,103	4,000	1,852	6,401	8,720
SG-5	4,286	5,159	4,121	13,982	14,159	11,339
SG-6	1,400	2,250	2,375	4,493	6,897	6,092
Range	1,155 ~ 8,876	2,250 ~ 8,262	2,375 ~ 10,079	2,487 ~ 13,982	3,648 ~ 14,159	6,092 ~ 11,339
Mean	2,837	4,408	5,436	6,265	7,178	8,059

* : concentrations of butyltin not detected in seawater

서와는 달리 서귀포항에서 BT화합물의 농도가 가장 높게 분포하고 있었고, 한림항, 제주항, 성산포항 순으로 분포하고 있었다. 서귀포항의 경우 퇴적물 중의 BT화합물의 농도는 가장 낮게 검출된 반면 해수에서는 조사지역 중 가장 높게 검출되었는데, 이는 최근 서귀포지역이 급격한 관광인구의 증가에 따라 해운·항만시설의 확장에 따라 선박활동이 활발해지고, 주변에 각종 위락시설과 공장들이 배치되는 등 해안선 주변 이용이 증가하기 시작했고 이로 인해 산업폐수, 생활하수의 대량 방출로 연안 환경이 변화하였기 때문인 것으로 사료된다.

해수와 같은 시기에 채취한 표층퇴적물 사이의 BT화합물 농도에 대한 Kd값을 Table 10에 나타내었다. 이러한 Kd값은 퇴적물내의 다양한 유기물질과 입자의 크기, 결합용량 등의 차이로 광범위한 범위를 나타내는데, 본 연구의 조사지역의 Kd값도 매우 광범위하게 나타났다.

일반적으로 TBT에 대한 Kd값은 227~55,440(Valkirs 등, 1986a, 1986b; Stang과 Seligman, 1987)이고, DBT와 MBT에 대해서는 각각 2,070~26,080, 1,760~28,750의 범위로 알려져 있다(Stang과 Seligman, 1987). 1998년 제주항과 성산포항의 TBT, DBT, MBT에 대한 Kd값(안, 1998)은 제주항은 각각 1,283~52,068(평균 7,944), 4,721~446,659(평균 69,430), 498~16,257(평균 4,292)이었고, 성산포항은 TBT와 DBT에 대해 3,551~64,685(평균 17,885), 208~9,864(평균 2,968)로 본 연구의 Kd값과 다소 다르게 나타났는데, 이는 산업발전에 따른 해운·항만시설의 확장 등 다양한 요인에 의해 물리적인 조성을 비롯한 연안 환경 변화에 따른 것으로 사료된다.

2. 오염원 규명

1) 화합물간의 상관성

퇴적물에서 검출되는 유기주석화합물이 선박의 방오도료 이외의 오염원에서 유입되는가를 알아보기 위해 각 항에서 표층퇴적물 중의 TBT와 DBT농도, TBT와 MBT농도 및 DBT와 MBT농도의 상관관계를 검토하였다고, 그중 TBT와 DBT 및 MBT와의 상관관계를 Fig. 12에 나타내었다. 제주항에서 TBT와 DBT, TBT와 MBT, DBT와 MBT의 상관계수(r^2)는 각각 0.86, 0.83, 0.91로 높은 상관관계를 보였으며, 성산포항은 0.81, 0.76, 0.85로 제주항과 마찬가지로 높은 상관관계를 보였고, 서귀포항은 0.91, 0.77, 0.81 이었으며, 한림항은 0.87, 0.85, 0.73으로 높은 상관관계를 보였다. 이와 같은 높은 상관관계는 DBT와 MBT가 TBT의 분해산물임을 말해주고 있으며, TBT의 분해 이외에 다른 DBT와 MBT 유입원은 무시할만한 것으로 사료된다. 총 BT화합물(t-BTs)에 대한 TBT와 DBT 및 MBT와의 상관관계를 검토하였는데(Fig. 13), 제주항에서는 0.93, 0.97, 0.96 성산포항은 0.90, 0.95, 0.95 이었으며 서귀포항은 0.92, 0.95, 0.94, 한림항은 0.98, 0.89, 0.93으로 역시 높은 상관관계를 나타내었다.

본 연구의 조사지역 8개의 주상퇴적물 중 TBT와 DBT농도, TBT와 MBT농도 및 DBT와 MBT농도의 상관관계를 검토하였다. TBT와 DBT의 경우 $r^2=0.86$, TBT와 MBT는 $r^2=0.73$, DBT와 MBT는 $r^2=0.83$ 이었으며, X의 누승함수로 회귀된 각 화합물의 회귀직선 상관계수(Fig. 14)는 각각 0.78, 0.89, 0.79의 값을 보여, TBT와 DBT, TBT와 MBT 뿐만 아니라 DBT와 MBT 역시 유의한 상관관계를 보이고 있음을 알 수 있었다. 이와 같은 높은 상관관계는 DBT와 MBT가 TBT의 분해산물임을 말해주고 있으며, 선박의 방오도료에서 용출된 TBT의 분해 이외에 다른 DBT와 MBT 유입원은 무시할만한 것으로 사료된다.

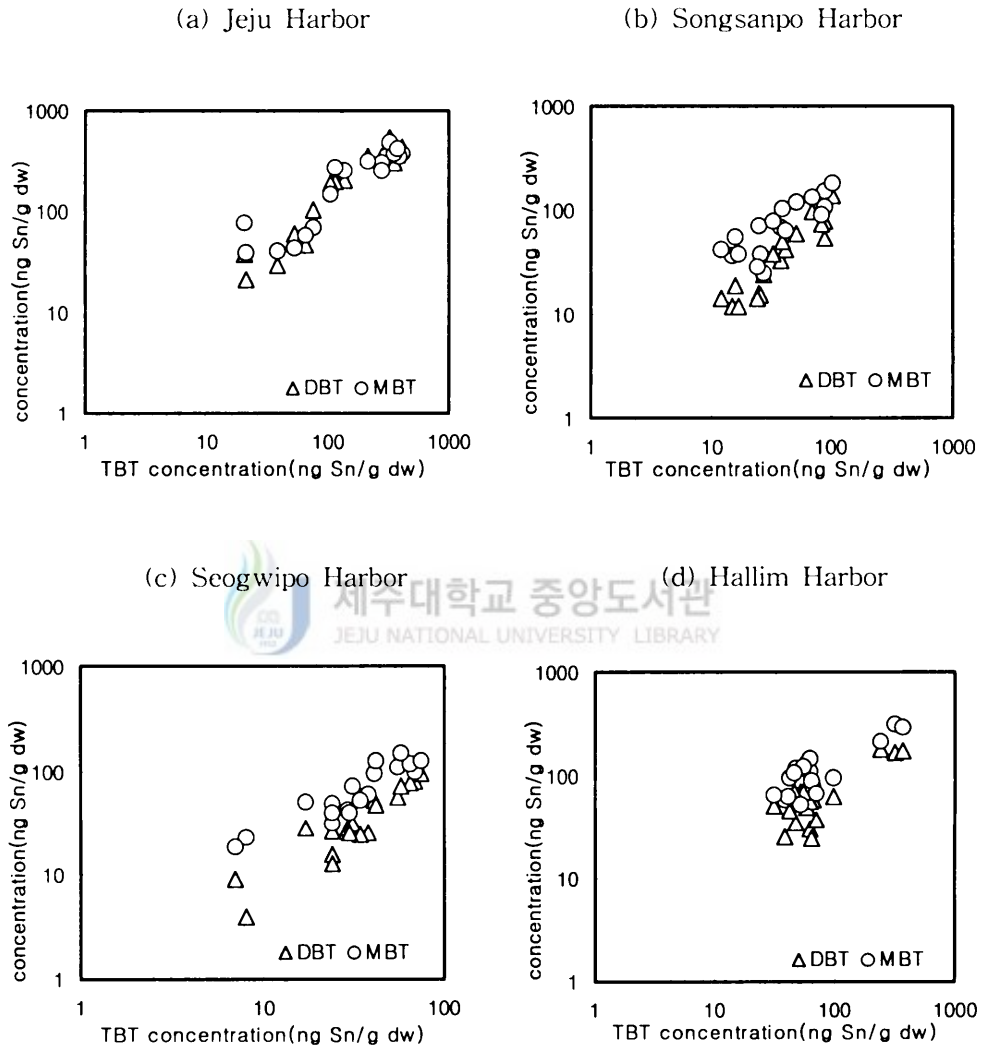


Fig. 12. Relationships between concentrations of butyltins in surface sediments inside Jeju Harbor(a), Songsanpo Harbor(b), Seogwipo Harbor(c) and Hallim Harbor(d).

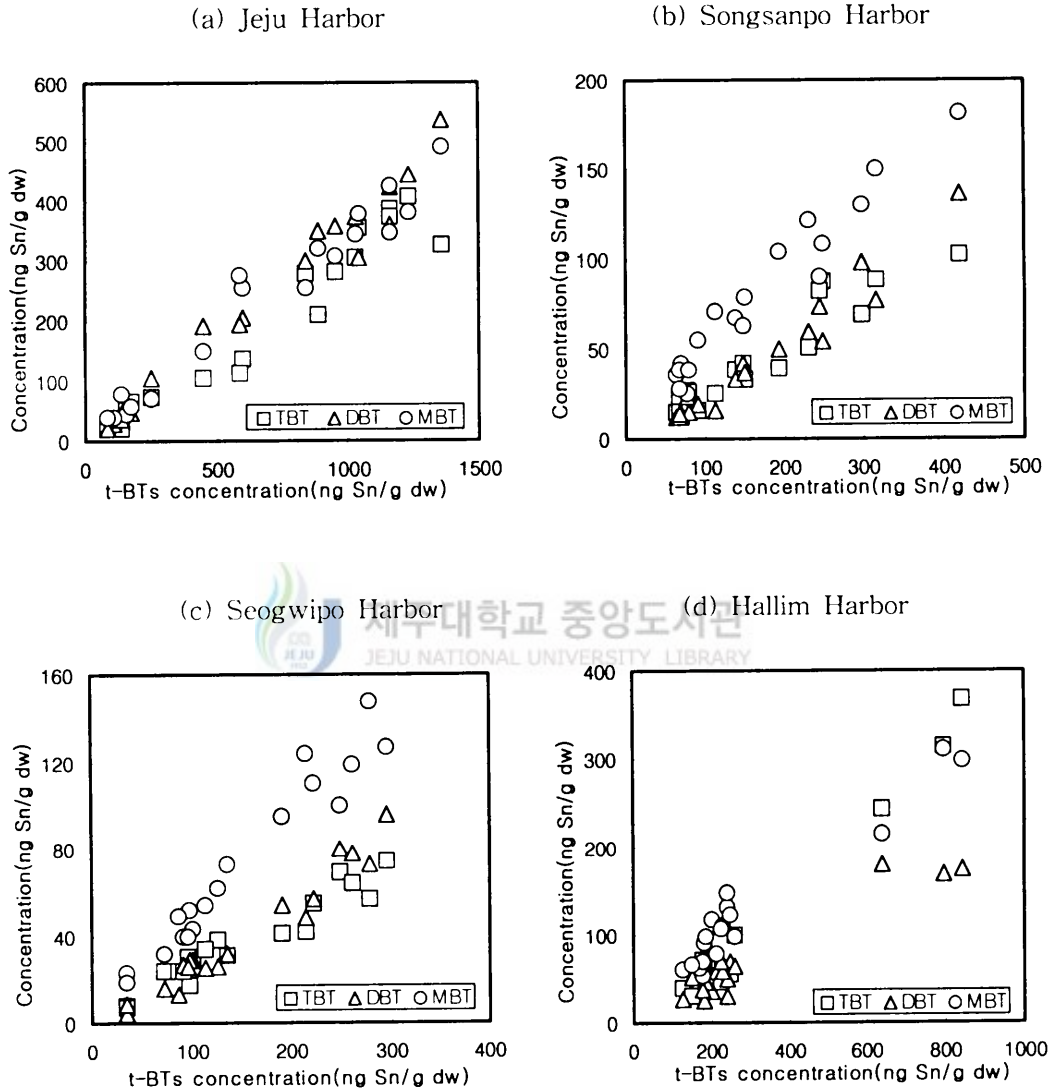


Fig. 13. Relationships between concentrations of butyltins and total BT in surface sediments inside Jeju Harbor(a), Songsanpo Harbor(b), Seogwipo Harbor(c) and Hallim Harbor(d).

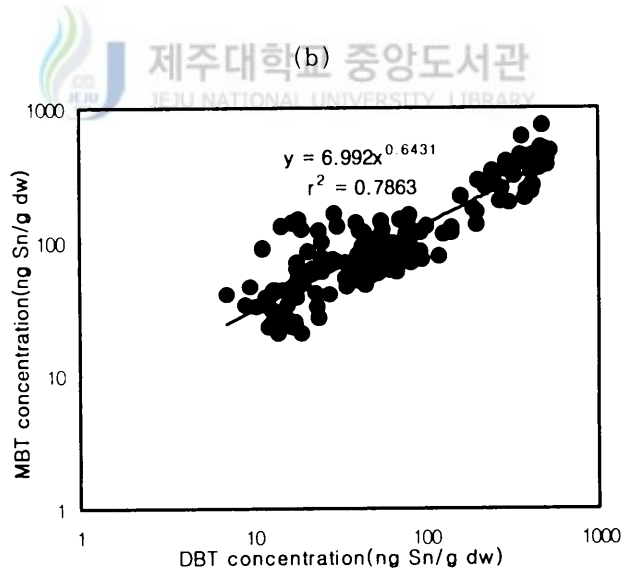
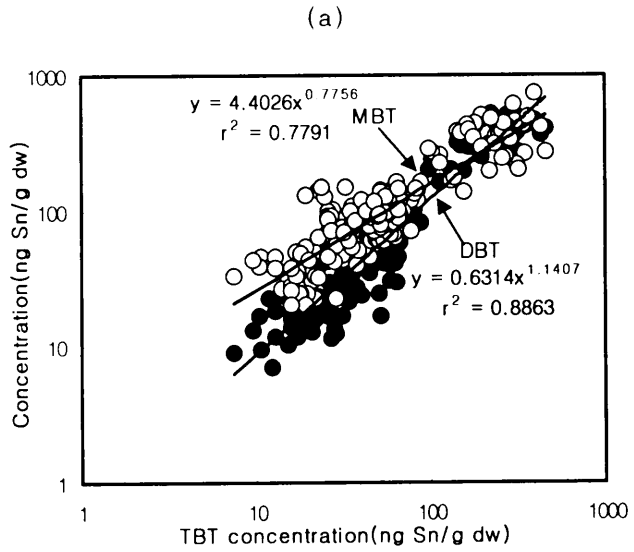


Fig. 14. Relationships between concentrations of butyltins in core sediments.

(a); TBT vs DBT and MBT, (b); DBT vs MBT

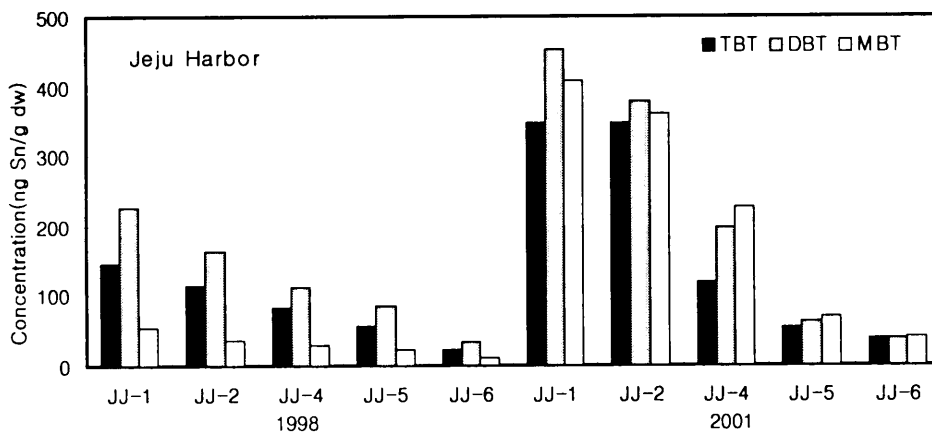
2) 입·출항 선박수와의 관계

현재 세계적으로 널리 쓰이는 방오도료는 TBT를 함유한 형태인데 국제해사기수(IMO)의 주도하에 전세계적으로 사용을 줄이려는 노력에도 불구하고 아직도 선박의 69% 정도가 이 도료를 사용하고 있다(Amborse, 1994). 현재까지 보고된 유기주석화합물의 주 오염원은 선박으로 본 조사에서도 퇴적물 중의 유기주석화합물의 분포는 선박 및 조선소 활동과 밀접하게 관련되어 있음이 밝혀진바, 항구별 입·출항 선박자료와 본 연구에서 분석된 유기주석화합물의 농도를 비교하였다. 주요 항구별 입·출항 자료는 해운항만통계연보(해양수산부, 1997~2001)를 참고로 하였으며, 퇴적물 중의 유기주석화합물은 수년간의 축적된 농도를 반영하므로 1998년 조사된 제주항과 성산포항에서의 유기주석화합물의 농도(안, 1998)를 비교자료로 선정하였다.

제주항과 성산포항의 표층퇴적물 중의 1998년의 BT화합물의 농도분포 자료와 본 연구의 농도 변화를 비교하여 보면(Fig. 15) 제주항의 경우 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. 16에 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, 유기주석화합물의 오염원이 선박에 칠해지는 방오페인트임이 밝혀진 바 선박수 및 선박 톤수의 증가는 그만큼 방오페인트 사용이 증가하였다는 것이고 많은 유기주석화합물이 해양으로 유입되었음을 시사한다.

성산포항의 경우 1998년에는 대부분 TBT가 가장 많이 분포하였고, DBT도 미량 검출되었으나 MBT는 검출되지 않았고 특히, 정점 SS-5에서 매우 높은 TBT농도를 보였다. 반면 본 연구에서는 주로 MBT가 많이 분포하고 있었으며 TBT의 경우 1998년에 비해 감소하는 경향을 보였다. 그러나 BT화합물의 총 농도는 1998년에 비해 평균 2.7배나 증가하였으며, 이러한 농도 증가는 성산포항의 입·출항 선박수가 98년 총 1,012척에서 2001년 2,467척으로 2배 이상 증가함에 따라 방오도료의 사용이 급증하여 해양으로 용출된 유기주석화합물이 급증하였기 때문인 것으로 사료된다.

(a) Jeju Harbor



(b) Songsanpo Harbor

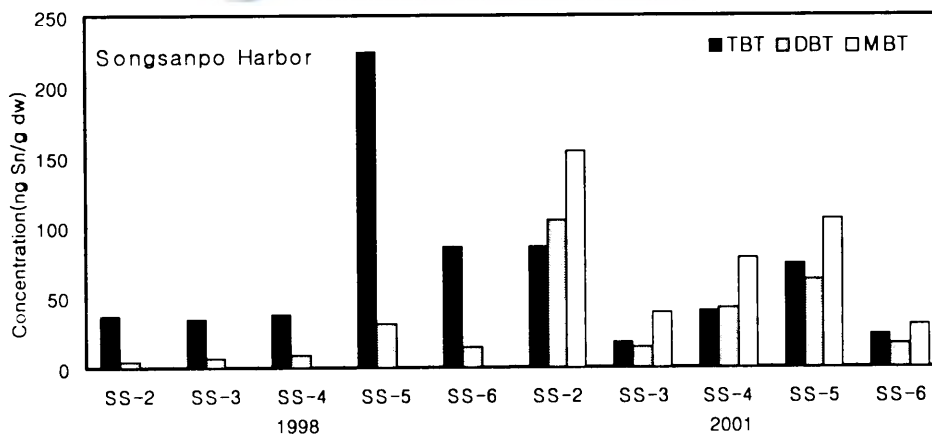
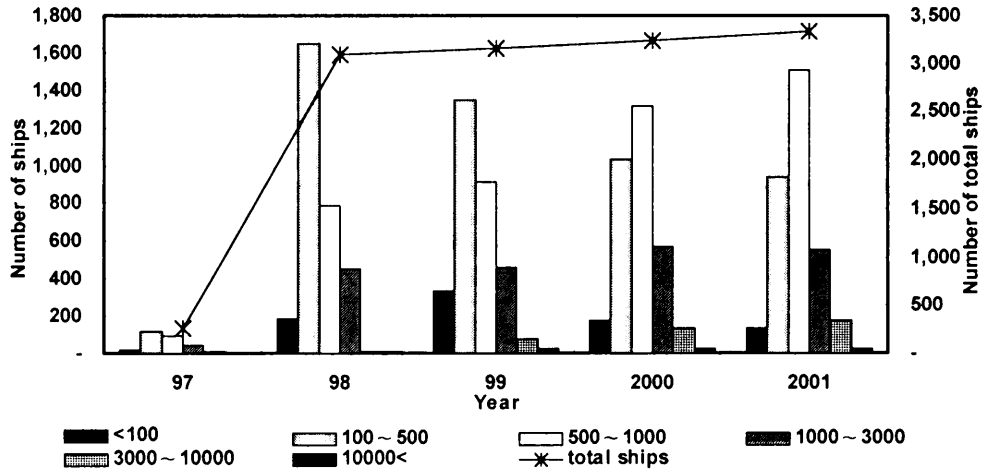


Fig. 15. Comparison of average butyltin concentration(ng Sn/g dw) inside Jeju Harbor(a) and Songsanpo Harbor(b) during the 1998(An, 1998) and this study sampling.

(a) Number



(b) Tonnage

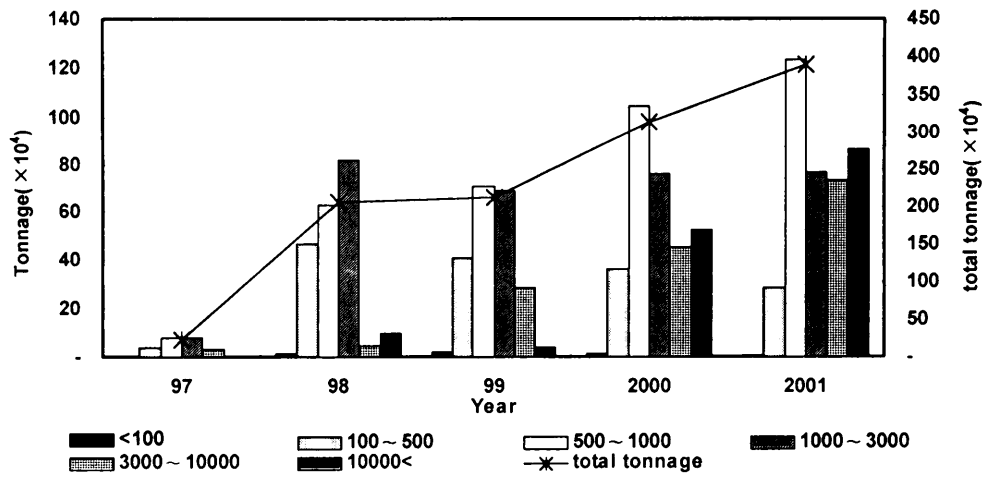


Fig. 16. Arrival of ships by number(a) and by tonnage(b) inside Jeju Harbor.

3. 오염 시기

1) 분해지수

유기주석화합물이 최근에 유입되었는지 아닌지를 판단하기 위하여 부틸주석 분해지수(Butyltin Degradation Index, BDI)와 페닐주석 분해지수(Phenyltin Degradation Index, PhDI)가 이용된다(Díez 등, 2002). 유기주석화합물의 거동에 대한 평가는 그들의 분해과정에서 생성되는 모든 유기주석화합물을 고려하므로, 분해지수는 TBT, TPhT와 그의 분해 산물인 DBT, MBT 및 DPhT, MPhT 사이의 비율로 다음의 식 (1)과 (2)에 의해 계산할 수 있으며, 이렇게 계산된 분해지수는 TBT와 TPhT의 거동 평가와 해양 생태계로의 최근 유입 여부 결정에 필수적이다.

$$BDI = \frac{[MBT] + [DBT]}{[TBT]} \text{-----}(1)$$

$$PhDI = \frac{[MPhT] + [DPhT]}{[TPhT]} \text{-----}(2)$$

Díez 등(2002)은 BDI값이 1보다 작은 지역, 1보다 큰 지역, 1에 근접한 지역으로 분류하였는데, BDI값이 1보다 작으면 TBT가 최근에 유입되어진 곳으로 대부분이 상업 활동이 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.

표층퇴적물 중의 BDI값을 Fig. 17에 나타내었다. 퇴적물에서의 BDI값은 1.5~3.9(평균 2.8)로 오래 전에 TBT가 유입되어 분해되고 있는 것으로 추정되며, 특히 SS-1 정점은 본 조사지역 중 가장 높은 수치(3.9)를 보여 가장 오래 전에 TBT가 유입되어 분해 축적되었고, HL-5 정점은 가장 낮은 수치(1.5)를 보여 조사지역 중 가장 최근에 유입되어 분해 축적된 것으로 사료된다. 이는 광양만(최 등, 2002) 퇴적물 중의 BDI

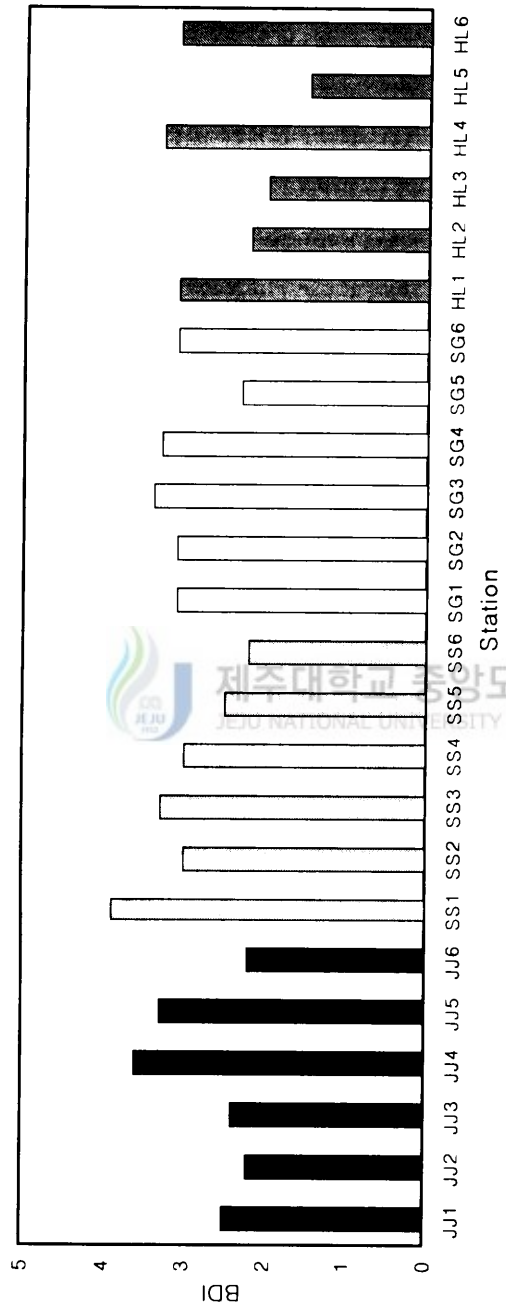


Fig. 17. Butyltin degradation indexes(BDI) in surface sediments.

값 1.14~8.73과 비슷하게 나타났다. 이러한 퇴적물에서의 다양한 BDI값은 퇴적물 및 BT화합물의 특성, 조류의 영향 등 다양한 요인에 의해 크게 영향을 받고 있기 때문으로 사료된다.

PhT화합물의 PhDI값을 구한 결과 1.6~15.1(평균 6.7)로 높은 값을 보이고 있는데 이는 TPhT가 최근에 유입된 것이 아니고 오래 전에 유입되어 분해 축적된 것으로 추정된다.

2) 오염연대 추정

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 짧아 시간규모가 100년 전후인 현생 퇴적물의 퇴적속도 결정에 효과적으로 이용되고 있다(Krishnaswamy 등, 1971; 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(Bruland 등, 1974; Carpenter 등, 1981), 이러한 ^{210}Pb 이 해수에 머무르는 시간은 1년 이내로 매우 짧은 것으로 알려져 졌

Table 11. ^{210}Pb concentration(dpm/g) in core sediments

Depth(cm)	Jeju(A)	Songsanpo(D)	Seogwipo(F)	Hallim(H)
0~2	4.46 ± 0.22	0.87 ± 0.28	0.45 ± 0.23	2.23 ± 0.18
2~4	4.40 ± 0.21	1.22 ± 0.25	0.48 ± 0.21	2.24 ± 0.14
4~6	4.32 ± 0.19	1.30 ± 0.21	0.49 ± 0.22	2.34 ± 0.19
6~8	4.25 ± 0.22	1.28 ± 0.19	0.50 ± 0.18	2.53 ± 0.20
8~10	4.30 ± 0.20	1.29 ± 0.21	0.51 ± 0.23	3.10 ± 0.23
10~12	4.48 ± 0.16	1.32 ± 0.23	0.47 ± 0.17	2.82 ± 0.21
12~14	4.63 ± 0.18	1.31 ± 0.21	0.49 ± 0.22	2.97 ± 0.34
14~16	4.43 ± 0.15			

다(Koide 등, 1972; Bruland 등, 1974; Benninger 등, 1975). 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 과잉량(excess) ^{210}Pb 활동도 측정을 통하여 퇴적속도 결정에 효과적으로 이용되고 있다(Nittrouer 등, 1979).

정점 A, D, F, G의 주상퇴적물의 ^{210}Pb 의 농도를 Table 11에 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, 4개의 모든 정점에서 거의 동일한 농도를 보였다. 이처럼 ^{210}Pb 의 농도가 균일하게 나타나는 현상은 일반 연안역에서 자주 나타나는데(Matsumoto and Yokota, 1978; Hoshika and Shiozawa, 1984a, b, 1986; 양과 김, 1994), 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.

주상퇴적물에서의 유기주석화합물의 농도분포에 있어서도 정점 A, D, F, G 모두에서 깊이에 따라 각 화합물의 감소 경향은 나타나지 않았으며, ^{210}Pb 농도 역시 변화가 없는 값을 보이는 것으로 보아 퇴적물 교란에 의해 층이 혼합된 것으로 사료되며, 제주항, 상산포항, 서귀포항, 한림항의 주상퇴적물에서의 퇴적속도를 구할 수 없어 유기주석화합물의 오염연대 추정이 불가능하였다. 예외적으로, 제주항의 정점 B의 경우 각 화합물의 감소 경향이 나타나고 있으므로, 이에 대해서는 연구가 더욱 필요할 것으로 사료된다.

4. 농도분포와 퇴적물 조성과의 상관성

1) 유기탄소와의 상관성

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. 18과 같다. 그림에서 보여지는 바와 같이 상관계수(r^2)가 제주항 0.4898, 성산포항 0.142였고, 서귀포항 0.1378, 한림항 0.0032로 표층퇴적물 중의 BT화합물의 농도와 유기탄소 함량과는 유의한 상관관계를 보이지 않았다. 제주항의 경우 다른 항에 비해서는 높은 상관성을 보였는데, 이는 심(1996, 2000)의 총 BT화합물의 농도와 유기탄소와의 상관성 검토에서 나타난 진해만에서의 낮은 상관성($r^2=0.11$)과, 가막만과 포항항 및 옥포만에서는 유의한 상관성($r^2=0.62$)을 보인 결과와 비슷하게 나타났다.

주상퇴적물에서의 깊이에 따른 유기탄소의 분포를 살펴보면(Fig. 19), 대부분 깊이에 따라 뚜렷한 변화 없이 일정하게 분포함을 알 수 있었고, BT화합물의 농도분포와 유기탄소의 함량 변화는 대부분 유의한 관계를 나타내지 않았다. 그러나, 정점 A의 경우 깊이 4 cm에서 최고값을 보인 BT화합물의 농도분포 양상과 유기탄소의 변화 양상이 일치하는 결과를 보였고, 전구간에서의 TBT 및 BT화합물의 농도와 유기탄소 함량과 유의한 상관관계를 보였으며(Fig. 20), 정점 C의 경우도 BT화합물의 농도분포와 유기탄소와의 상관관계를 검토한 결과 TBT와 총 BT화합물에 대해 r^2 이 각각 0.53, 0.57로 다소 유의한 상관관계를 보였다.

따라서, 해양환경에서 퇴적물 중의 유기주석화합물의 농도분포는 퇴적물 중의 유기탄소 함량을 포함하여 그 해역의 물리화학적 특성이나 조류 등 다양한 요인에 의해 영향을 받는 것으로 추정된다.

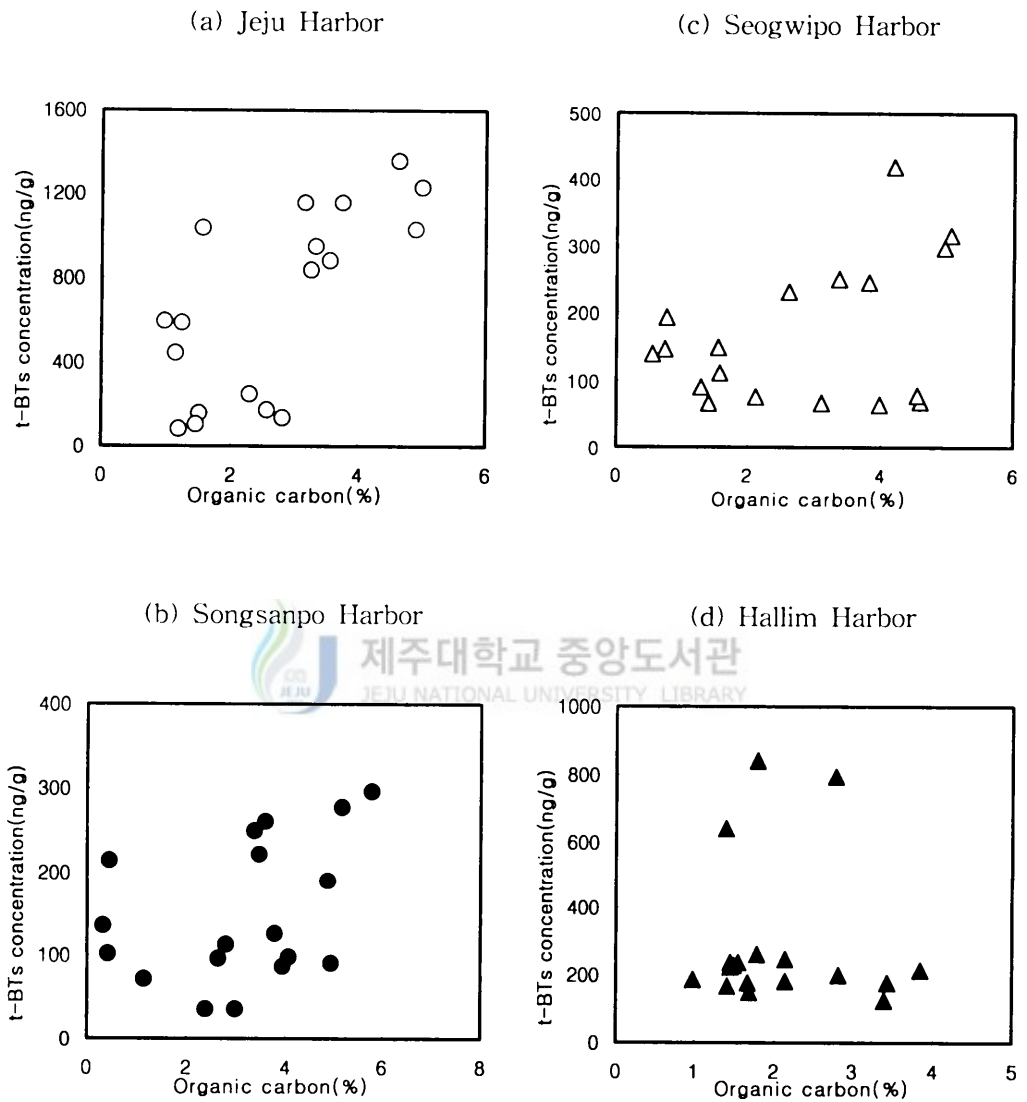


Fig. 18. Relationships between total butyltin and organic carbon contents in surface sediments inside Jeju Harbor(a), Songsanpo Harbor(b), Seogwipo Harbor(c) and Hallim Harbor(d).

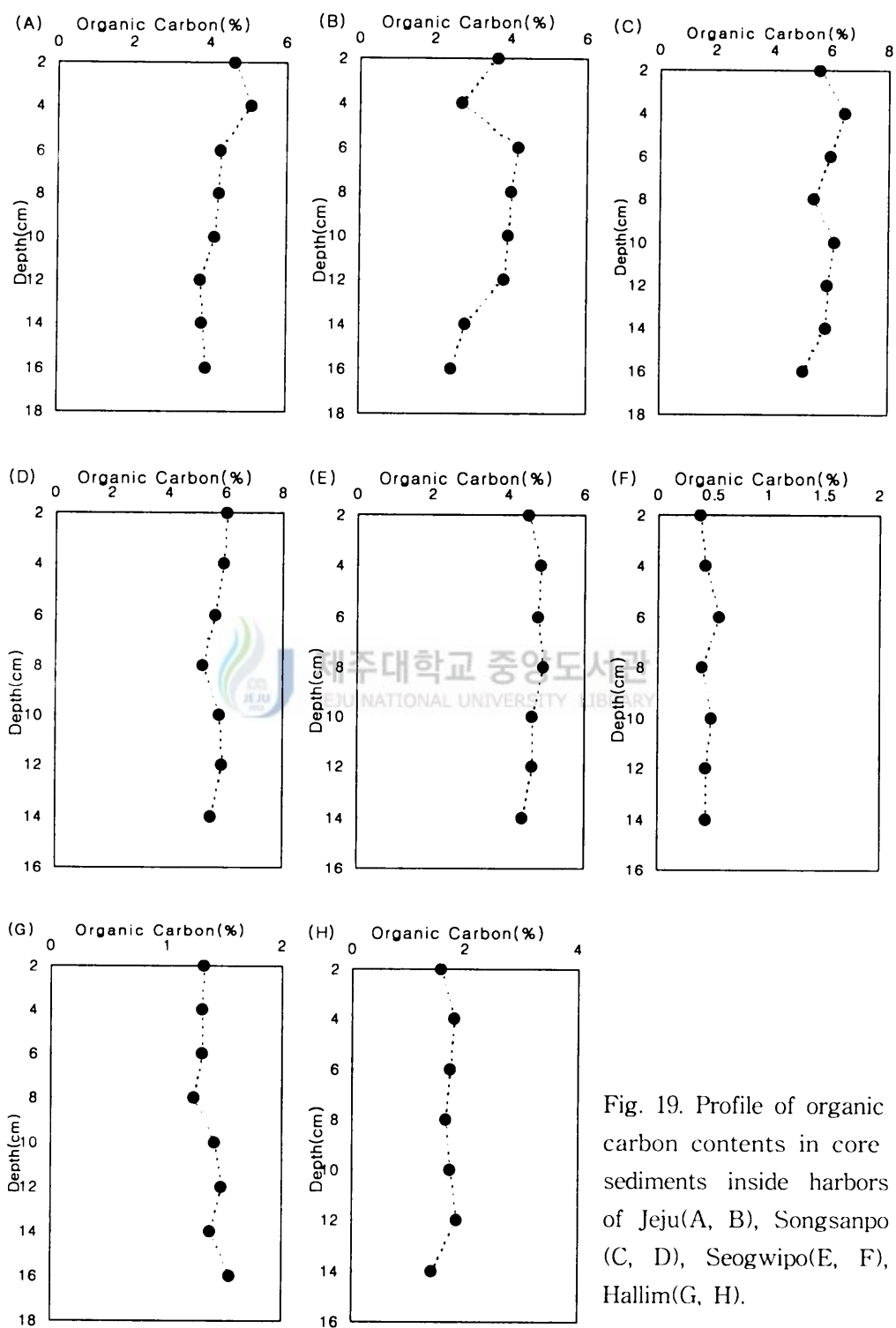


Fig. 19. Profile of organic carbon contents in core sediments inside harbors of Jeju(A, B), Songsanpo (C, D), Seogwipo(E, F), Hallim(G, H).

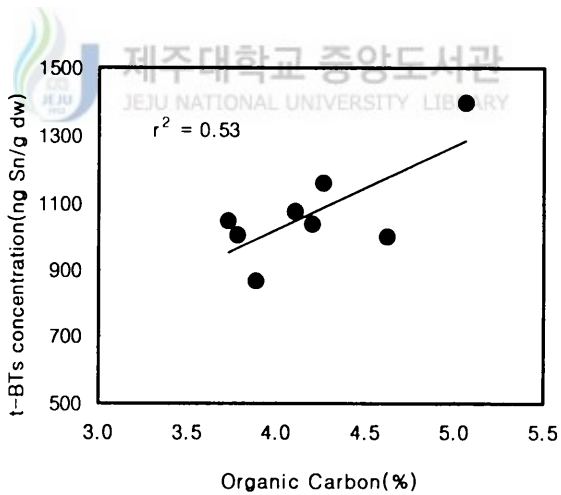
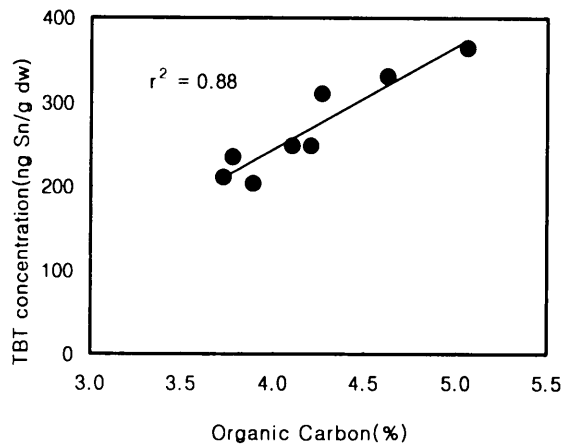


Fig. 20. Relationships between TBT and total butyltin concentrations and organic carbon contents in core sediment(A) inside Jeju Harbor.

2) 입도와 의 상관성

표층퇴적물의 입도 분포를 역질(Gravel; 2mm 이상), 사질(Sand; 0.063mm~2mm), 니질(Mud; 0.063mm 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 있는 반면 성산포항은 각각 12.3~88.9%(평균 44.2%), 10.4~82.3%(평균 49.4%), 0.5~15.3%(평균 6.7%)로 대부분이 역질과 사질이 대부분 분포하고 있었고, 니질은 매우 낮게 분포하고 있었다. 서귀포항은 4.0~78.8%(평균 38.0%), 21.0~87.8%(평균 54.5%), 0.2~55.1%(평균 7.5%)로 사질이 가장 많이 분포하고 있었고, 성산포항과 마찬가지로 니질은 매우 낮게 분포하고 있었다. 한림항은 6.6~88.9%(평균 37.3%), 11.6~60.5%(평균 34.4%), 0.1~65.8%(평균 28.2%)로 거의 비슷한 함량으로 분포하고 있었다.

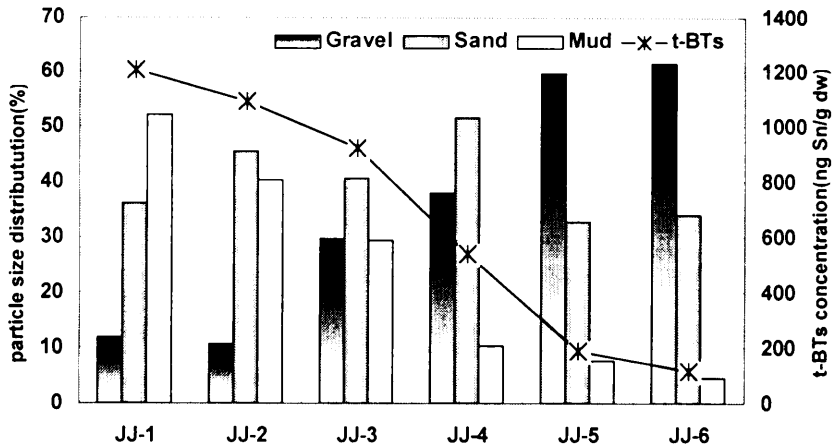
입도 분포 중 가장 작은 입자인 니질을 보면 제주항과 한림항은 24% 이상 이었으나, 성산포항과 서귀포항은 10% 미만으로 매우 낮게 분포하고 있었다.

입도 분포에 따른 유기주석화합물의 농도분포를 Fig. 21와 Fig. 22에 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 세립질 일 때, 유기주석화합물의 농도가 높게 분포하고 있음을 알 수 있었다.

그러나 성산포항의 경우는 Fig. 21(b)에서도 볼 수 있듯이 입자크기에 따라 뚜렷한 경향을 보이지 않았다. 성산포항의 경우 조사해역 중 서귀포항 다음으로 낮은 농도분포를 보이고 있는데 이는 퇴적물이 대부분 역질과 사질로 되어 있기 때문에 유기주석화합물이 입자에 흡착되지 않고 해수 중에서 분해되거나 희석되었기 때문인 것으로 사료된다.

서귀포항의 경우도 Fig. 22(c)와 같이 성산포항과 마찬가지로 뚜렷한 축적 경향을 보이지 않고 있었다. 특히, 서귀포항은 조사지역 중 가장 낮은 농도분포를 보이고 있었는데, 이는 성산포항과 마찬가지로 니질이 거의 분포하고 있지 않아 유기주석화합물이 해수 중에서 분해되거나 희석되었기 때문으로 사료되며, 서귀포항의 경우 연외천이 항 전체에 바로 유입되기 때문에 해수의 유동이 빨라 조사해역 중 가장 낮은 농

(a) Jeju Harbor



(b) Songsanpo Harbor

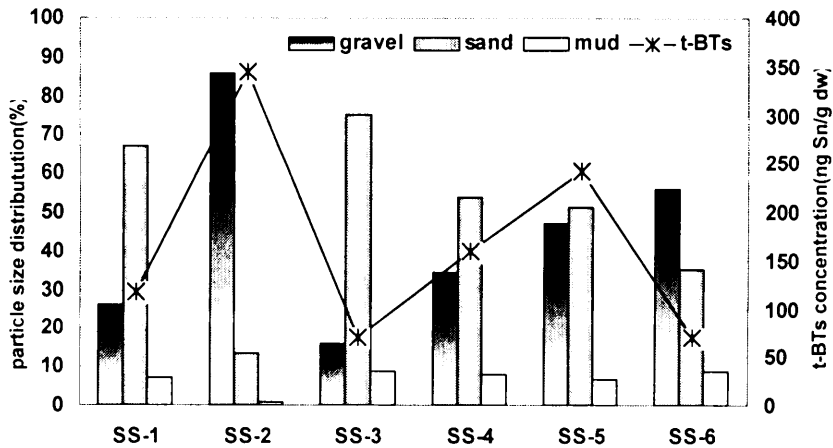
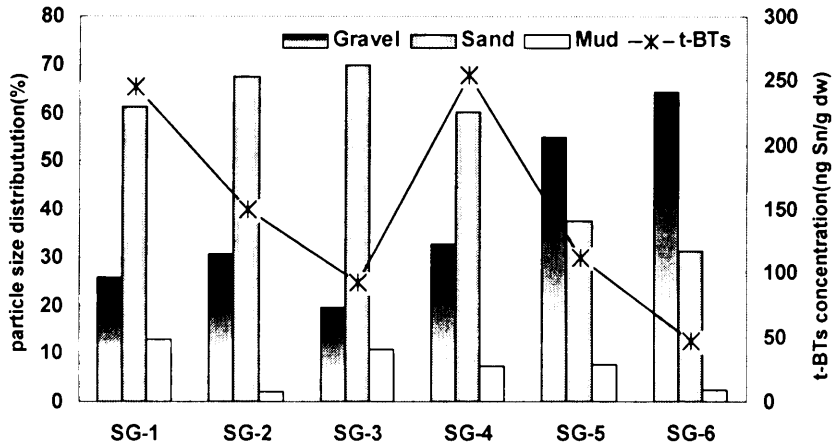


Fig. 21. Relationships between total butyltin and particle sizes in surface sediments inside Jeju Harbor(a) and Songsanpo Harbor(b).

(c) Seogwipo Harbor



(d) Hallim Harbor

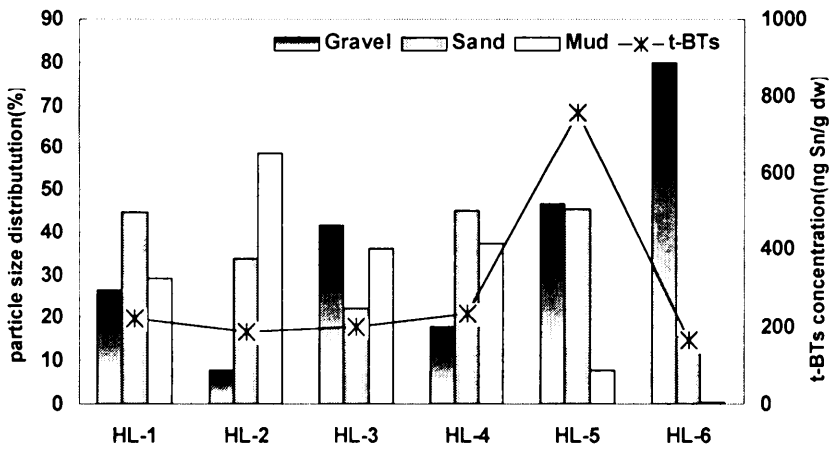


Fig. 22. Relationships between total butyltin and particle sizes in surface sediments inside Seogwipo Harbor(c) and Hallim Harbor(d).

도 분포를 보인 것으로 사료된다.

한림항의 경우는 Fig. 22(d)에서도 알 수 있듯이 HL-5의 예외적으로 높은 농도를 보이는 정점을 제외하고는 니질이 30% 이상 분포하고 있는 HL-1~HL-4 까지 대부분 비슷하게 높은 농도를 보이고 있었다. HL-2의 경우 니질이 67% 이상 분포하고 있는데도 불구하고 농도가 비슷하게 나타난 이유는 서귀포항과 마찬가지로 이 정점으로 하천이 바로 유입되는 지점이기 때문에 해수에 의해 희석되었거나, 교란작용에 의해 그러한 경향을 보인 것으로 사료된다.

따라서, 제주항과 한림항과 같이 니질이 많이 분포하고 있는 지역에서는 유기주석화합물의 농도분포가 높게 나타났고, 성산포항과 서귀포항과 같이 역질과 사질이 대부분이고 니질이 매우 낮게 분포하는 지역은 다른 해역에 비해 낮은 농도분포를 보이고 있었으며, 이는 표층퇴적물에서의 유기주석화합물의 농도분포와 일치하였다. 즉, 세립한 입자가 많은 해역일수록 유기주석화합물의 농도도 높음을 예측할 수 있다.



V. 결론

제주도 연안의 주요 항으로서 선박의 출입이 빈번한 제주항, 성산포항, 서귀포항 및 한림항 내 퇴적물 중의 유기주석화합물의 분포 특성을 파악하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 표층퇴적물과 주상퇴적물에서의 BT화합물의 농도는 대부분이 MBT로 분포하고 있었고, 조사지역에 따라 제주항 > 한림항 > 성산포항 > 서귀포항의 순으로 높은 농도로 분포하고 있었으며, PhT화합물의 농도는 MPhT로 BT화합물보다 매우 낮거나 검출되지 않았다.
2. 표층퇴적물과 주상퇴적물에서 각 화합물간의 상관관계수(r^2)는 각각 평균 0.83과 0.82로 높은 상관관계를 보여 DBT와 MBT는 TBT의 분해산물임을 말해주고 있으며, 1998년과 본 연구의 농도분포를 비교해본 결과 입출항 선박수가 증가함에 따라 농도도 높게 검출되는 유의한 상관관계를 보여 선박의 방오도료에서 용출된 TBT의 분해 이외에 DBT와 MBT의 다른 유입원은 무시할만한 것으로 사료된다.
3. 유기주석화합물의 부틸주석 분해지수(BDI)와 페닐주석 분해지수(PhDI)를 구한 결과 BDI는 1.5~3.9(평균 2.8)였고, PhDI는 1.6~15.1(평균 6.7)로, 조사해역 모두 분해지수가 1 이상으로 오래 전에 유기주석화합물이 유입되어 분해 축적되고 있음을 알 수 있었다.
4. 주상퇴적물에 대한 오염연대 추정을 위해 ^{210}Pb 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 판단되며 본 연구의 주상퇴적물에서는 퇴적속도를 구할 수 없어 연대측정이 불가능하였고, 이에 대한 지속적인 모니터링을 통한 체계적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

5. 퇴적물에서 유기주석화합물의 분포에 미치는 유기물의 영향을 평가하기 위하여 퇴적물 내 유기탄소 함량과 총 BT화합물 농도와의 상관관계를 검토한 결과 제주항 ($r^2=0.4898$)을 제외하고 매우 낮은 상관성($r^2 \leq 0.142$)을 보여 퇴적물 중의 유기주석화합물의 농도분포는 퇴적물 중의 유기탄소 함량을 포함하여 그 해역의 물리화학적 특성이나 조류 등 다양한 요인에 의해 영향을 받는 것으로 추정된다.
6. 유기주석화합물의 농도분포와 입자크기와의 관계에서 역질(Gravel), 사질(Sand), 니질(Mud)에 대해 니질 입자가 많이 분포하고 있는 지역에서 유기주석화합물의 농도도 높게 나타나, 세립한 입자가 많은 해역일수록 유기주석화합물의 농도도 높게 분포함을 알 수 있었다.

VI. 참고문헌

- 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, p. 134.
- Amouroux, D., Tessier, E., Donard, OFX., 2000, Volatilization of organotin compounds from estuarine and coastal environments. *Environ Sci Technol.*, 34(6), 988~95.
- 안이선, 1998, 제주항과 성산항내 유기주석화합물의 분포와 생물농축, 석사학위논문, 제주대학교.
- 양한섭, 김성수, 1994, 수영만 퇴적물의 퇴적속도와 중금속 오염, *한국수산학회지*, 27 (5), 643~658.
- 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.
- Batley, G., 1996, The distribution and fate of tributyltin in the marine environment, In : Tributyltin : case study of an environmental contaminant. *CAMBRIDGE*, p. 152.
- Benninger, L. K., 1978, Pb-210 balance in Long Island Sound. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 42, pp. 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.
- Blunden, S.J., Chapman, A., 1986, Organotin compounds in the environment. In: Craig, P.J.(Ed.), *Organometallic compounds in the Environment*. Longman, London, pp. 111~159.
- Bruland, K. W., Koide, M. and Goldberg, E. D., 1974, The comparative marine geo chemistries of lead-210 and radium-226. *Jour. Geophys. Res.*, 79, 3083~3086.
- Carpenter, R., Bennett, J. J. and 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., P.J. Kim and W.C. Lee, 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. of the Environ. Sci., 11(8), 811~818.
- 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.
- Clark, E.A., R.M., Sterritt and J.N., Lester, 1988, The fate of tributyltin in the aquatic environment. Environ. Sci. Technol., 22, 600~604.
- Clavell, C., P.F. Seligman and P.M. Stang., 1986, Automated analysis of organotin compounds: A method for monitoring butyltins in the marine environment. In: Proceedings of the Oceans '86 Conference, 4: Organotin Sym., pp. 1152~1154.
- Díez, S., M. Abalos., J.M. Bayona., 2002, Organotin contamination in sediments from the Western Mediterranean enclosures following 10 years of TBT regulation. Water Res., 36, 905~918.
- 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.
- de Mora, S.J., 1996, The tributyltin debate: ocean transportation versus seafood harvesting. In : Tributyltin: case study of an environmental contaminant. *CAMB RIDGE*, pp. 1~20.
- Dowson, P.H., J.M. Bubb and J.N. Lester, 1993, Degradation of Tributyltin in Freshwater and Estuarine Marina Sediments, *Wat. Sci. Tech.*, 28(8~9), 133~137.
- 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.
- 이수형, 1998, 우리나라의 TBT오염현황과 대책, 한국해양환경공학회, 1998년도 춘계 학술대회 논문집.

- 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.
- Gmelin, L., 1978, *Handbuch der anorganischen Chemie, Zinnorganische Verbindungen*, Teil 5, 6. 1979 Springer, Berlin.
- 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.
- 한국해양연구소, 1996, 유류 및 유독물질 오염이 수산자원에 미치는 영향에 관한 연구, 한국해양연구소 보고서 BSPE 97609-00-1077-4, 411 pp.
- 한국해양연구소, 1997, 유류 및 유독물질 오염이 수산자원에 미치는 영향에 관한 연구 (I, II), 한국해양연구소 보고서 BSPN 00324-983-4, 316 pp.
- 홍상희, 1996, 옥포만내 유기주석화합물의 분포와 해양 무척추동물 중의 생물농축, 석사 학위논문, 이화여자대학교.
- 해양수산부, 1999, 해양환경보전국가기본전략 수립연구, pp. 275~371.
- Hoch, M., 2001, Organotin compounds in the environment-an overview, *App. Geochem.*, 16, 719~743.
- Hoshika, A. and T. Shiozawa, 1984a, Sedimentation rate and heavy metal pollution of sediments in the Seto Inland Sea, Part 2. Hiroshima Bay, *J. Oceanogr. Soc Japan*, 40, 115~123.
- Hoshika, A. and T. Shiozawa, 1984b, Heavy metal and accumulation rates of sediments in the Seto Inland Sea, Part 3. Hiuchi-Nada, *J. Oceanogr. Soc Japan*, 40, 334~342.
- 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. and Tech.*, 26, 232~237.
- Ingram, R.L., 1971, Sieve analysis : In Carver, R.E(Ed.) *Procedures in Sedimentary petrology*. Willy-Inter Science, 49~67.
- 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.

- 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.
- 제주도, 1997, 제주도 친환경개발을 위한 환경지표설정, pp. 244~245.
- 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.
- 김규용, 1997, 광양만내 유기주석화합물의 해수, 퇴적물, 생물중 농도 및 분포 상관관계, 석사학위논문, 부경대학교.
- Ko, M.C., Bradley, G.C., Neller, A.H., Broom, M.J., Tributyltin contamination of marine sediments in Hong Kong, *Mar. Pollut. Bull.*, 1995, 31(4-12), 249-253.
- Koide, M., Soutar, A. and Goldberg, E. D., 1972, Marine geology with Pb-210, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 14, 442~446.
- Koide, M., Bruland, K. W. and Goldberg, E. D., 1973, Th-228/Th-232 and Pb-210 geochronologies in marine and lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 37, 1171~1187.
- Ko, M.C., Bradley, G.C., Neller, A.H. Broom, MJ., 1995, Tributyltin contamination of marine sediments in Hong Kong. *Mar Pollut Bull.*, 31(4-12), 249~253.
- Krishnaswamy, S., Lal, D., Martin, J. M. and Meybeck, M., 1971, Geochronology of lake sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 11, 407~414.
- 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 Assesment*, 40, 75~89.
- Lambert, S. M., 1967, Functional relationship between sorption in soil and chemical structure. *J. Agric. FoodChem.*, 15, 572~576.
- 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.
- Maguire, R.J., J.H. Carey, G.A. Bengert, E.J. Hale. 1983, Degradation of the tri-n-butyltin species in water, *J. Agric. Food. Chem.*, 31, 1060~1065.

- Maguire, R.J., 1984, Butyltin Compounds and Inorganic Tin in Sediments in Ontario, *Environ. Sci. Technol.*, 18, 291~294.
- Maguire, R.J., and Tkacz, R.J., 1985, Degradation of the tri-n-butyltin species in water and sediment from Toronto Harbor. *J. Agric. Food. Chem.*, 33, 947~953.
- Maguire, R.J., 1996, The occurrence, fate and toxicity of tributyltin and its degradation products in fresh water environments. In : Tributyltin: case study of an environmental contaminant, *CAMBRIDGE*, pp. 94~138.
- Matsumoto, E. and S. Yokota, 1978, Accumulation rate and heavy metal pollution in Osaka Bay sediments, *J. Oceanogr. Soc. Japan*, 34, 108~115.
- Matthias, C.L., Bellama, J.M., Olson, G.J. and Brinckman, F.E., 1986, Comprehensive method for determination of aquatic butyltin and butylmethyltin species at ultratrace levels using simultaneous hydridization/extraction with gas chromatography-flame photometric detection. *Environ. Sci. Technol.*, 20, 609~615.
- Meyers-Schulth, K.J. and C.A. Dooley, 1990, ¹²⁴Sn as a Tracer of Tributyltin Degradation in seawater, *Mar. Chem.*, 29, 339~354.
- Nittrouer, C. A., Sternberg. R. W., Carpenter, R. and 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., C. Carro and N.S. Nudelman., 1998, Effects of Tin(IV) Chloride and of Organotin Compounds on Aquatic Micro-organisms. *Appl. Organomet. Chem.*, 12, 67~75.
- Olson, G.J. and F.E. Brinckman, 1986, Biodegradation of TBT by Chesapeake Bay microorganisms, In : Proceedings of the Organotin Symposium, *Oceans 86, Marine Technology Society, Washington, DC*, 4, 1196~1201.
- 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.
- 서울대학교, 1996, TBT 오염실태 조사 및 대책수립연구, 서울대학교 제1차년도 연차 보고서, 121 pp.
- Saint-Louis, R., E. Pelletier, P. Marsot and R. Fournier, 1994, Distribution and effects of tributyltin chloride and its degradation products on the growth of the marine alga *Pavlova lutheri* in continuous culture, *Water Research*, 28(12), 2533~2544.

- Seligman, P.F., A.O. Valkirs and R.F. Lee., 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., 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.
- Soderquist, C.J. and D.G. Crosby., 1980, Degradation of triphenyltin hydroxide and its degradation products in water, *Anal. Chem.*, 50(11), 1435~1439.
- Stang, P.M. and Seligman, P.F., 1986, Distribution and fate of butyltin compounds in the sediment of San Diego Bay, In : Proceedings of the Organotin Symposium, *Oceans 86, Marine Technology Society, Washington, DC*, 4, pp. 1256~1261.
- Stang, P.M. and Seligman, P.F., 1987, *In situ* adsorption and desorption of butyltin compounds from Pearl harbour, Hawaii sediment. In Proceedings of the Organotin Symposium, *Oceans 87, Marine Technology Society, Washington, DC*, Vol. 4, pp. 1386~1391.
- Thompson, J.A., M.C. Sheffer, R.C. Pierce, Y.K. Chau, J.J. Cooney, W.P. Cullen and R.J. Maguire, 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. and Albaiges, J., 1992, Occurrence and fate of tributyltin and triphenyltin compounds in western Mediterranean Coastal Enclosures, *Environ. Technol. and Chem.*, 11, 145~155.
- Valkirs, A.O., P.F. Seligman, P.M. Stang, V. Homer, 1986, Measurement of Butyltin Compounds in San Diego Bay, *Mar. Poll. Bull.*, 17(7), 319~324.
- Valkirs, A.O., B. Davidson, L.L. Kear, R.L. Fransham, J.G. Grovhoug and P.F. Seligman., 1991, Long-term monitoring of tributyltin San Diego Bay California, *Mar. Environ. Res.*, 32, 151~167.
- 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., S. Sakai and H. Takatsuki, 1992, Examination for degradation paths of butyltin compounds in natural waters, *Water Sci. Tech.*, 25, 117~124.
- Watanabe, N., S. Sakai and H. Takatsuki, 1995, Release and Degradation Half Lives of Tributyltin in Sediment, *Chemosphere*, 31(3), 2809~2816.
- Zuckerman, J.J., Reisdorf, R.P., Ellis, H.V., Wilkinson, R.R., 1978, Organotin in biology and the environment. In: Brinckman, F.E., Bellama, J.M. (Eds.), *Organometals and Organometalloids Occurrence and Fate in the Environment*, Am. Chem. Soc. No 82, Washington DC, ACS Symp., pp. 388~422.



감사의 글

하나의 논문을 완성하기까지 이렇게 힘들고 어려운 일인 줄 몰랐습니다. 주위의 많은 도움이 없었다면 이렇게 감사의 글을 쓰는 기쁨도 없었을 것입니다. 오랫동안 대학생활을 하면서 저의 곁에 항상 계셨던 분은 저의 지도교수님이신 감상규 교수님이셨습니다. 열심히 생활하지 못하는 저에게 아낌없는 충고와 격려로 항상 지켜봐 주신 감상규 교수님께 이 자리를 빌어 진심으로 감사 드립니다. 후회 없는 논문이 되도록 많은 조언과 세심한 검토를 해주신 허철구 교수님과 조은일 교수님, 그리고 많은 가르침과 깊은 관심을 가져주신 오운근 교수님, 허목 교수님, 이기호 교수님, 이용두 교수님께 감사 드립니다.

대학원 생활을 하면서 힘들고 지칠 때 항상 옆에서 격려해주고 즐겁게 생활하게 해준 상희 언니와 효정 언니! 정말 고마워요. 실험실 생활을 하면서 많은 도움을 주신 김길성, 오재영, 현성수, 고병철, 안이선 선배님과 실험하면서 힘들 때 말동무가 되어준 지용이와 대경오빠, 항상 관심을 가져준 혜림언니와 은경언니, 경훈오빠 그리고 경호오빠, 하영이, 군선이, 경진이에게 고마움을 전합니다.

석사과정 동안 도움을 주신 류성필, 강봉래, 한지용, 김병현, 김현희, 강진영, 송희경, 장용식 선생님과 논문을 쓰는데 많은 도움을 주신 좌임철, 박관석 선생님께도 감사의 마음을 전합니다. 앞으로 어렵고 힘든 과정을 이겨내야 할 대학원 학형님들께도 격려의 마음을 전하며, 이번에 함께 소중한 논문을 쓴 강기봉, 김광진, 양희준, 오경미, 양수미 학형님! 축하드립니다.

항상 저의 삶에 관심을 가져준 지만오빠, 경학오빠와 경미언니, 경숙언니, 은미와 문석오빠, 수현오빠, 상일오빠! 앞으로도 서로에게 기쁜 일만 있기를 바랍니다.

오랫동안 나의 논문이 완성되기를 기다려준 사랑하는 나의 친구 인숙, 영미, 미영, 지영, 성혜, 민경, 창완이와 지아, 애리, 현미, 수정, 원희 그리고 도순 초등학교 동창들 모두 고맙습니다. 우리의 우정이 영원하길 바랍니다.

끝으로 항상 나의 곁에서 기쁨과 행복을 준 창산오빠와 부족한 저를 항상 걱정해주시고 사랑으로 감싸주신 할머니와 아빠, 엄마 그리고 가족들에게 이 논문이 조금이나마 기쁨이 되었으면 합니다. 고맙습니다.

2002년을 마치며..현정 드림