

TBT 오염문제 및 생태계 영향

이수형 <한국해양연구소 책임연구원>

1. 머리말

TBT(tributyltin)를 비롯한 유기주석화합물은 PVC 안정제, 각종 플라스틱 첨가제, 산업용 촉매, 살충제, 살균제, 목재보존제 등으로 널리 사용되고 있다. 특히 선박용 페인트속에는 부착생물이 달라 붙지 못하도록 부착방지제를 첨가하고 있으며 이 페인트를 방오페인트라고 한다. 부착방지제로 종래에는 산화제1구리(아산화동)가 주로 쓰였으나, 1970년대부터는 TBT가 그 뛰어난 부착방지 효과때문에 널리 사용되어 왔다. TBT는 선박뿐만 아니라 해양구조물이나 어망, 어구 등에 부착생물이 달라붙지 못하도록 사용되어 왔으나 독성때문에 많은 국가들은 현재 사용을 금지하고 있는 실정이다.

선저에 부착생물들이 붙게 되면 선체표면이 거칠어져 자주 보수를 해줘야 한다. 대형 선박의 경우 선체표면이 0.01 mm 거칠어질 때마다 연료소모는 0.3~1%씩 증가하게 된다. 대형선박은 연료비가 선박운영비의 거의 50%까지 차지하므로 선저의 부착생물문제는 여간 심각한 것이 아니다. 그러나 TBT함유 방오페인트를 칠할 경우 보수의 번거로움을 덜 수 있는데다 페인트 비용과 연료비를 절약할 수 있어서 유조선, 화물선 등의 대형선박들은 막대한 경제적 이익때문에 TBT 사용을 선호하는 경향이 있다. TBT함유 도료는 Tin-free 도료에 비해 방오효과가 우수하고 내후성이 좋은데다가 운항시 해수에 깎여나가는 표면이 매끄러워 해수와의 마찰을 가능한한 작게 만든

다(표 1). 게다가 다른 방오제와 비교할 때 도막의 건조기간이 짧고 강한 장점을 지니고 있는 반면 생물에 대한 독성이 지나치게 커 환경호르몬으로 작용하는 것이 단점으로 지적된다.

TBT는 비록 매우 강한 독성을 지닌 화합물로서 어패류 등에 농축되기는 하지만 지속성 오염물질은 아니다. 그러나 오염이 매우 심화되면 굴의 패각이 기형화되고 성장도 더디게 된다. 또한 고둥, 대수리 등 복족류(gastropod)에서는 암컷에 수컷의 성기가 발현됨으로써 불임을 유발하는 임포섹스(imposex) 현상을 일으킨다. 그래서 TBT는 외국은 물론 국내에서도 환경호르몬 또는 내분비계 장애물질중의 하나로서 취급되고 있으며, 환경중의 농도감소와 생태계 영향을 막기 위하여 각국에서는 부단한 노력을 기울이고 있다. 특히 외국에서는 1980년대 초부터 선박과 양식어업에 쓰이는 그물 등에 대한 TBT 사용을 강력히 규제해 오고 있다. 우리나라도 TBT 오염이 심화됨에 따라 1999년부터 본격적으로 선박의 TBT 사용을 규제하려고 계획하고 있다.

2. TBT의 생태계 영향

유기주석화합물의 독성은 유기그룹(organic group)의 개수 및 성질과 관계가 크다. 특히 유기그룹이 세 개(triorganotin)일 때 독성이 크며 그 중에서도 tributyltin(TBT)이 가장 독성이 강하다. 성계에 대한 유기주석화합물의 독성실험에서도 TBT가 독성이 가장 큰 것으로 나타난 바 있

〈표 1〉 TBT 함유 도료와 Tin Free 도료의 장·단점 비교

구분	장점	단점	비고
TBT도료	<ul style="list-style-type: none"> · 운항시 깎여 나간 표면이양호해 선체 표면을 매끄럽게 유지 · 방오효과가 가장 우수함 · 방오제 수명이 길어 입거 및 재도장기간 지연 가능 (1회 도막으로 5년 유지) · 방오도료의 안정성 및 내후성 양호 · 타 방오제에 비해 건조 기간이 짧고 도막이 강함 	<ul style="list-style-type: none"> · 독성이 강해 해양의 비표적생물에 도 피해 유발 	<ul style="list-style-type: none"> · 독성이 강해 해양의 비표적생물에도 피해 유발
Tin Free 도료	<ul style="list-style-type: none"> · 해양생물에 부작용이 작음 	<ul style="list-style-type: none"> · 운항시 깎여져 나간 표면이 거칠음 · 안정성과 내후성이 떨어짐 · 도막이 약해 쉽게 손상을 받고 건조시간이 김 · 방오효과가 떨어짐 	<ul style="list-style-type: none"> · 수명이 짧아 TBT함유 도료에 비해 2배 이상의 보수비용 필요(Cu₂O는 1회 도막으로 2년유지) · 연료소모량 증가

다(한국해양연구소, 1997). TBT는 주로 부착방지용 페인트에 사용되는데 효과를 증대시키기 위해 triphenyltin(TPhT)이 함께 사용된다. 부착방지제로 사용되는 TBT는 페인트에 화학적으로 결합되어 있다가 수화(hydration)에 의해 서서히 용출되면서 부착생물들의 선저부착을 억제한다. 이렇듯 페인트에서 분리되어 나오는 TBT는 부착생물 뿐만 아니라 확산을 통해 근처에 있는 비표적생물(non-targeting organism)에 악영향을 미치게 되어 생물부착 억제효과 이외에도 생태계에 인위적인 변화를 초래하게 된다.

TBT로 인한 생태계 교란현상은 1980년대 초 영국과 프랑스에서 참굴의 패각기형과 개체군의 감소를 통해 처음 보고되었다. 프랑스의 아카송만에서는 연간 1만5천톤의 굴생산량이 감소하는 원인을 추적한 끝에 요트 정박지 및 조선소에서 유입되는 TBT임이 밝혀지기도 했다. 프랑스는 곧바로 1982년부터 선체길이 25m이하의 소형선박에 대한 TBT사용을 규제한 결과 수년내에 아카송만의 TBT농도가 감소하였으며 굴생산량도 회

복되었다. 연이은 독성실험을 통해서 TBT가 굴의 성장억제와 패각기형을 일으키고 치패의 성장에 영향을 미치며, 홍합의 성장속도를 감소시키고 홍합 유생의 높은 사망률을 유도한다는 것이 밝혀졌다.

또 복족류에 임포섹스를 일으키는 것이 밝혀지면서 임포섹스는 TBT 오염의 유용한 생물지표로서 활용되고 있다. 임포섹스란 복족류의 암컷에 수컷의 성기가 생겨나는 현상을 말한다. 임포섹스는 1969년 영국의 플리머스(Plymouth)에 서식하는 dogwelk(*Nucella lapillus*) 암컷에서 처음 발견되었다. 항구와 같이 선박활동이 활발한 지역에서 임포섹스가 증가하며, 이곳으로부터 거리가 멀어질수록 발현율이 감소한다는 사실이 밝혀진 이후 많은 학자들에 의해 선박활동이 많은 곳에서 임포섹스의 높은 발현이 보고되어 왔다. 유기주석화합물을 생체내 먹이나 물을 통해 주입한 경우 TBT가 가장 임포섹스를 잘 유발함을 보였고, 해수 내 1 ng/l 이하의 TBT 농도에서 임포섹스가 유발되었다(Bryan *et al.*, 1986). 임포섹스 발달의 조직학적 연구에 따르면 페니스의 형성과 함께 수정관이 형성되고 완전히 형성된 후에도 과대성장하여 결국 난관을 막아 알의 방출이 억제됨으로써 암컷에 불임이 유발되며 이로써 개체군이 감소하게 된다. 그러나 복족류에 따라서는 TBT에 노출될 경우 암컷에 수컷의 성기가 발현되지 않고, 단지 난관이 막힘으로써 난의 생산이 감소하는 종들도 있다. *Litorina littorea*에 있어서 이러한 암컷의 수컷화 현상은 인터섹스(intersex)라고 하여 임포섹스와 구분하고 있다. 인터섹스는 임포섹스와 같이 TBT에 대한 노출과 상관관계를 보이고 있다. 인터섹스는 수컷

의 성기나 수정관은 형성되지 않으나, 암컷의 외투난관(pallial oviduct)이 기형적으로 되면서 난의 생산을 감소시키는 현상이다. 인터섹스의 임계농도는 주석의 농도로 환산할 때, 15 ng TBT/l로 *Nucella*의 개체군이 없는 지역에 TBT의 오염을 모니터링할 바이오마커로서의 이용가능성을 보여주고 있다. 현장모니터링에 따르면 선박의 부착방지용 페인트에 의해 오염된 지역에서 불임된 암컷이 많이 관찰되었고, TBT 사용이 규제된 후 개체군의 회복이 보고되기도 하였다(Evan et al., 1991).

Bryan 등(1988)은 *Nucella lapillus*라는 해양 고등류의 개체군이 소멸 또는 감소하는 것을 밝혀냈으며, Gibbs 등(1988)은 임포섹스의 발현 정도와 TBT의 노출정도간에 상관관계가 있음을 밝혀냈다. 임포섹스 현상은 해수농도 0.5 ng/l (parts per trillion, 1조분율) 수준에서도 나타난다. 물론 위와 같이 매우 낮은 농도수준에서 생식에 영향은 받지 않지만, 1~2 ng/l 수준으로 농도가 상승하면 암컷성기의 길이가 점차 증가하고 수정관도 성장함으로써 난관을 막게 되어 결국 암컷을 불임으로 만들게 된다. TBT 노출농도가 점차 증가하게 되면 실제로 모든 암컷이 불임이 되고, 10 ng/l 이상에서는 난 성숙이 억제되고 정소(testis)가 나타난다.

추가 실험에서 Bryan 등(1988)은 6종의 유기주석화합물이 동일 종의 고등류에서 임포섹스 현상을 유발함을 밝혀냈다. 유기주석화합물의 광범위한 사용으로 인하여 조사국가인 영국 웨일즈 지방에서는 이들 화합물의 영향을 받지 않은 *Nucella lapillus* 개체군을 찾아볼 수 없었으며, 이런 현상은 우리나라 남해안의 대수리(*Thais clavigera*) 개체군에서도 확인되었다. *N. lapillus*를 대상으로한 임포섹스 유발실험에서 TBT가 가장 강력한 임포섹스 유발물질임이 밝혀졌으나, TBT의 분해산물인 디부틸주석(DBT)과 모노부틸주석(MBT)은 임포섹스를 유발하지 않았다. 한

편 *N. lapillus*를 대상으로한 실험에서 TPHT은 임포섹스를 유발하지 않았으나, Horiguchi 등(1997)이 대수리를 상대로한 실험에서는 TPHT 역시 TBT와 유사한 수준으로 임포섹스를 유발함을 밝혀내어, 종에 따라 상이한 반응을 나타낼 수 있음을 보여주었다. 또 트리프로필주석(tripropyltin)도 임포섹스를 유발하였으며, 테트라부틸주석(tetrabutyltin) 역시 *N. lapillus*에서 낮은 수준이기는 하지만 임포섹스를 유발하였다. TBT의 강력한 임포섹스 유발 현상으로 인하여, 임포섹스를 TBT에 대한 바이오마커로 사용할 것을 제안하였고, 이 후의 계속되는 연구를 통해 그 타당성을 입증하였다.

한편 TBT의 생물농축 경향은 최종적으로 인체에 축적되어 생식에 영향을 미칠 수도 있다(Ellis & Pattisina, 1990). 비록 연체동물과 어류의 식용부위의 농도는 안전수준 이하(예: 미국산 연어 0.08~0.9 mg/kg, 미국 체사피크만 굴 <10~5,600 mg/kg)이지만 실제로 검출되고 있는 실정이다. TBT는 일반적인 조리방법에 의해 제거되거나 또는 분해되지 않는다. 따라서 TBT 농축이 인체의 내분비계에 미치는 영향은 앞으로 더욱 연구가 수행되어야 할 것이다.

*L. littorea*에 대한 실질적인 생식독성은 Matthiessen 등(1995)의 실험에서 잘 보고되어 있다. 0, 10, 100, 330, 1,000 ng/l에 노출된 *L. littorea*의 성장은 대조구와 비교하여 전혀 영향을 받지 않았으며 임포섹스는 물론 인터섹스 현상도 관찰되지 않았다. 그러나 노출 2개월 후의 관찰결과로는 난 생산이 뚜렷이 감소하는 경향을 보였다. 난 생산의 감소는 TBT에 대한 노출기간이 길수록 더욱 현저하게 나타났으며, 12개월간의 노출 실험결과 난 생산은 20.5~107.6 ng/l 범위에서 현저하게 감소하였다. 한편 비오염지역으로부터 난의 발생 및 부화율 측정결과 대조구에 비해 감소하는 경향을 나타내었으나, 성체 암컷의 난 생산 저하에 비하면 훨씬 높은 농도(560

ng/l) 수준에서 관찰되었다.

한국해양연구소(1998, 미발표자료)에 의하면 경기만의 영종도 주변해역에서 채취한 대수리(*T. clavigera*)를 인천 북항에 이식하여 2개월간 생체중의 TBT농도변화와 이에 따른 암컷의 임포섹스 발현을 변화를 조사한 결과, 두가지 모두 시간경과에 따라 증가하는 것으로 나타났다.

한편 TBT가 굴의 유생에 미치는 영향은 매우 커서 해수중의 농도가 0.05 ppb만 되어도 먹이 섭취에 이상이 생겨 10일후면 치사가 일어나고 1 ppb에서는 변형된 유생이 형성되면서 8일내에 모두 치사하는 것으로 알려져 있다.

3. 국내 연안의 TBT 오염

한국해양연구소(1996; 1997), 서울대(1996), Shim 등(1998)의 조사결과를 보면 국내 대부분의 항구, 어항, 조선소 주변 등은 이미 TBT 오염에 의한 복족류의 임포섹스현상이 나타나고 있으며, 굴의 폐각기형 현상도 진해만, 추자도 등 남해안 여러 곳에서 확인되고 있다. 뿐만 아니라 선박활동이 활발한 연안해역의 생물이나 퇴적물중의 TBT농도 역시 외국의 오염해역에 비해 결코 낮지 않은 것으로 조사되고 있다. 특히 울산만 퇴적물에서는 13 $\mu\text{g/g}$ 정도의 매우 높은 농도가 측정돼 우리나라 연안의 TBT오염의 심각함을 잘 나타내 주고 있다. 따라서 우리나라 연안해역중 해수 소통이 원활치 못한 항만 주변해역은 거의 모두 TBT오염이 심화되어 있다고 해도 과언은 아니다.

4. TBT 오염과 대기오염

조선소, 방오페인트 업계 및 선주측에서는 이렇게 주장하는 것도 가능하다. 방오효과가 떨어지는 방오제를 칠하게 되면 선박에 부착생물이 많이 붙게 되고 결과적으로 연료소모가 증가함으로써 대

기오염을 더욱 야기시키지 않느냐고 주장할 수도 있다. 또 TBT 도료는 대략 5년에 한번만 칠하면 되지만 현재 우리나라에서 소형 선박에 가장 많이 사용되고 있는 아산화구리 Tin-free 도료는 이 기간동안 2~3회 도장해야 하므로 도장작업과정중에 환경오염을 더 시키지 않느냐고도 주장할 수 있다. 뿐만 아니라 경제적인 측면도 심분 고려되어야 마땅하다.

이 모든 것을 감안한다고 하더라도 해양생태계를 변화시키고 일부 생물종의 멸종과 수산양식량 감소를 가져오고 나아가서는 우리 인체에도 해를 입힐 수 있다면 이것은 경제적인 문제나 소소한 오염문제의 가중과는 결코 비교가 되지 않는다고 하겠다.

그러나 IMF 체제하의 어려운 여건속에서 외국과 수주경쟁을 해야하는 우리 조선업계의 입장을 고려할 때 대부분의 국가들이 아직 채택하고 있지 않은 대형선박에 대한 TBT사용의 전면적인 규제를 우리가 추진하는 것은 시기상조라 하지 않을 수 없다.

5. 외국의 TBT 사용규제 현황

(표 2)에서 보는 바와 같이 대부분의 선진국들은 1982년 이후 선박의 방오페인트에 TBT 사용을 적극 규제하고 있는 추세이다. 프랑스의 아카송만의 예에서 보듯 소형선박에 대한 TBT사용을 규제한 이후 굴생산량이 증가한 사실은 연안의 TBT오염이 굴양식과 결코 무관하지 않다는 것을 잘 말해준다. 심지어 일본과 같은 일부 국가들은 소형선박에 대한 TBT사용 규제에도 불구하고 연안의 TBT농도가 감소하지 않고 있고 또 복족류의 임포섹스현상이 계속 나타나는 것은 아직까지 대형선박에 대한 규제를 하고 있지 않기 때문이라며 국제해사기구(IMO)에서 TBT의 전면사용금지를 강력하게 주장하고 있다. 그러나 서방의 TBT 제조업체들은 TBT만큼 값싸고 효과적인 방

오제가 시장에 나와 있지 않은 상태에서 사용을 전면금지 시키는 것은 아직 시기상조라고 주장하고 있어 IMO도 쉽게 결론을 내리지 못하고 있다. 이런 움직임들을 예의 주시하면서 우리나라도 이에 대한 대책을 미리 세워두는 것이 현명한 길이라고 생각된다.

6. 국내의 TBT 사용규제 계획

해양수산부에서는 1998년 9월에 TBT를 방오제로 사용하는 것에 대한 부분적인 규제계획을 발표하였다(표 3).

이 규제계획에 따르면 우선은 1999년중에 해양구조물 및 연근해어선과 같은 소형선박부터 사용을 금지시키고, 2000년부터는 내항여객선과 화물선을 포함시키는 것으로 되어 있다. 그리고 대형선박 및 알루미늄 선박은 국제해사기구에서 사용을 규제하는 시기부터 우리나라도 적용한다는 것이다. 이러한 규제계획은 국내 어선 및 조선업계의 입장을 충분히 고려해서 적용한 것이므로 시행하는데 큰 문제는 없으리라 판단된다.

이러한 TBT 사용규제가 시행된다고 해서 당장

〈표 2〉 외국의 TBT 사용규제 현황

국명	시행년도	규제현황
프랑스	1982	선체길이 25m 이하의 선박에 사용금지. 0.4% 이상의 TBT가 함유된 페인트 사용금지. 단, 알루미늄 선체의 선박은 제외.
영국	1986	총주석의 농도가 7.5%이상인 공중합체 페인트와 2.5% 이상인 기존 페인트의 도매 및 공급금지.
	1987	총주석의 농도를 7.5%에서 5.5%로 낮춤.
캐나다	1987	선체길이 25m 이하의 선박에 TBT 사용금지.
		선체길이 25m 이상의 선박에 주석용출량 1일 4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 이하.
아일랜드	1987	선박과 수중구조물에 TBT 사용 금지
미국	1988	선체길이 25m 이하의 선박에 TBT 사용금지.
		선체길이 25m 이상의 선박에 주석용출량 1일 4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 이하.
노르웨이	1989	선체길이 25m 이하의 선박과 그물에 TBT 사용금지.
일본	1990	선체길이 25m 이하의 선박에 TBTO[bis(tributyltin)oxide] 사용 및 생산, 수입금지. 기타 TPT(triphenyltin, 7개 물질)의 사용, 생산, 수입 시 정부에 보고.
덴마크	1991	선체길이 25m 이하의 선박에 TBT 사용 금지.
호주	1991	일부 주에서 선체 길이 25m 이하의 선박에 TBT 사용 금지.
스위스	1991	담수에서 TBT 사용 전면 금지.
독일	1991	담수에서 TBT 사용 전면 금지.

연안의 TBT 오염문제가 사라질 것으로는 생각되지 않으나 전면적인 사용금지 후에는 크게 호전될 것으로 기대된다. 이를 위해서는 해양환경보전 당국의 배전의 노력이 있어야 하지만, 특히 어민, 여객선사, 조선산업, 페인트산업계 등의 각별한 이해와 협조가 절대로 필요하다고 하겠다.

참고문헌

- [1] 서울대학교, "TBT 오염실태 조사 및 대책수립 연구", 농림수산부보고서, pp.121, 1996.
- [2] 한국해양연구소, "유류 및 유독물질 오염이 수산자원에 미치는 영향에 관한 연구(I·II)", 한국해양연구소보고서 B SPN 00324-983-4, pp316, 1996.
- [3] 한국해양연구소, "유류 및 유독물질 오염이 수산자원에 미치는 영향에 관한 연

〈표 3〉 국내의 TBT 사용규제 계획

규제대상	규제시기	비고
연근해어선, 잠종선, 어망어구, 해양구조물	1999년중	○ 잠종선 : 예인선, 부산, 유도선, 요트 등
내항여객선	2000년 1월부터	○ 해양구조물 : 일부 또는 전부가 바다물과 접촉하거나 접촉할 수 있는 구조물 또는 시설물
내항화물선	2000년 1월부터	
외항선(여객선, 화물선), 원양어선, 알루미늄 선박	국제해사기구(IMO) 결정시기부터	

- 구(III)", 한국해양연구소보고서 BSPE 97609-00-1077-4, pp411, 1997.
- [4] Bryan, G.W., Gibbs, P.E., Hummerstone, L.G. and Burt, G.R., "The decline of the gastropod *Nucella lapillus* around south-west England: evidence for the effect of tributyltin from antifouling paints", *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, 66, 611-640, 1986.
- [5] Bryan, G.W., Gibbs, P.E., and Burt, G.R., "A comparison of the effectiveness of tri-n-butyltin chloride and five other organotin compounds in promoting the development of imposex in the dog-whelk, *Nucella lapillus*", *J. Mar. Biol. Ass U.K.*, 68, 733-744, 1988.
- [6] Ellis D.V., Pattisina L.A., Widespread neogastropod imposesx: a biological indicator of global TBT contamination, *Mar. Pollut. Bull.*, 21, 248-253, 1990.
- [7] Evan, S.M., Hutton, A. Kendall, M.A. and Samosir, A.M., "Recovery in populations of dog-whelks *Nucella lapillus* (L.) suffering from imposex, *Mar. Poll. Bull.*, 22(7), 331-333, 1991.
- [8] Gibbs P.E., Pascoe P.L., Burt G.R., Sex change in the female dog-whelk, *Nucella lapillus*, induced by tributyltin from antifouling paints, *J. Mar. Biol. Ass. UK*, 68, 715-731, 1988.
- [9] Horiguchi T, Shiraishi H, Shimizu M, Morita M., Effects of triphenyltin chloride and five other organotin compounds on the development of imposex in the rock shell, *Thais clavigera*, *Environ. Pollut.*, 95(1), 85-91, 1997.
- [10] Matthiessen P, Waldock R, Thain J.E., Waite M.E., Scrope-Howe S., Changes in periwinkle (*Littorina littorea*) populations following the ban on TBT-based antifouling on small boats in the United Kingdom, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 30, 180-194, 1995.
- [11] Shim W.J., Oh J.R., Kahng S.H., Shim J.H., Lee S.H., Accumulation of tributyl- and triphenyltin compounds in Pacific oyster, *Crassostrea gigas*, from the Chinhae Bay System, Korea, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 35, 41-47, 1998.



이 수 형

- 1947년 2월 17일생
- 1989년 이학박사(KAIST)
- 1977년 이후 한국해양연구소 해양화학연구부
- 한국해양환경공학회 부회장
- 관심분야 : 해양의 지속성 오염물질 오염 및 순환과 해양의 유류오염