

## OE1 소비재 물품중에 함유된 유기 주석 화합물 (MBT, DBT, TBT)의 분석과 농도에 관한 연구

이원진\*, 양성봉

울산대학교, 화학과, 응용유기학과

### 1. 서 론

산업사회의 발달과 더불어 인구의 집중화로 인한 환경오염은 날로 심각해져 가고 있으며, 그로 인한 환경오염 물질들은 여러 가지 형태와 경로를 통하여 환경조건을 악화 시키고 있다. 캔터키의 한 연구 팀은 인체 내에서 흔한 화학물질의 하나인 Butyltins 라는 오염물질이 인체의 면역세포 기능을 크게 저하시킬 수 있다는 사실을 밝혀내었다. 동 연구 팀은 무작위로 추출한 인간의 혈액 샘플 중에서 Butyltins의 농도가 생리학적으로 상당히 유의할만한 수준에 있다는 사실도 발견하였다. 또 동 연구팀은 체외 실험에서 이 물질이 면역계의 킬러 세포의 기능을 정지시킨다는 사실을 발견했다.

Tributyltin은 선박등 부식 방지를 위해 사용되고 있는데 연안에서 채취한 수질, 해조류나 어류에서 Tributyltin가 검출되고 있다는 사실은 잘 알려져 있다. 그러나 mono 또는 dibutyltin은 일상 가정용품인 장갑, 냅킨, 샤워용 커튼, 랩, 접시용 스폰지등에 흔히 사용되고 있는데 인간이 일상 생활에서 밀접하게 사용하고 있는 이들 소비재 물품들을 통하여 유기주석화합물이 인간에게 영향을 미칠 수 있다고 판단된다. 이들 유기주석화합물들은 유기 염소계 화합물보다 덜 안정적이고 인체는 최대 48 시간 이내에 분해 제거할 수 있다. 그러나 고농도의 유기화합물은 포함하는 음식을 섭취하면 인간에게도 독성학적 영향을 야기 할 수 있다는 가설이 제시되고 있다.

이들은 음식물섭취, 피부 접촉 등을 통하여 다양한 경로를 통해 사람의 몸속으로 들어올 수 있다.

본 연구에서는 일상생활에서 흔히 사용되는 소비재 물품들을 각 제조업체별로 수집하고 크게 4종류로 분류하여 GC/MS를 이용하여 이들 중에 포함된 유기주석 화합물의 농도를 구하였다.

### 2. 본 론

#### 2.1 재료 및 실험방법 선택

본 연구를 위하여 2003년 1월부터 동년6월까지 국내에서 생산되고 있는 소비재 물품 중 유기주석을 촉매 또는 안정제로 사용이 가능한 제품인 합성피혁, 섬유, 플라스틱, 폴리우레탄, 실리콘수지등을 제조업체별로 분류 수집하였다.

유기주석화합물을 분석하기 위한 방법으로는 hydrogenation을 거쳐 ICP/AES, ICP/MS 나 AAS 를 이용하는 total tin의 분석 또는 GC, GC/MS 를 이용한 alkyltin의 분리 분석 등이 있다. ICP나 AAS를 이용한 분석은 개별 유기주석화합물의 분리가 불가능하고 미량

의 유기주석화합물을 분석하기 에는 검출한계가 높은 문제점이 있다. GC/MS를 이용하면 다종의 물질 분석 시 분리도가 높아질 뿐만 아니라 질량 분석계로 검출함으로써 분자량 및 분자구조의 확인이 용이하다는 장점이 있다. GC를 이용하여 유기주석화합물을 분석하기 위해서는 적절한 유도체화 과정을 거쳐야한다. 이는 일반적으로 유기주석화합물이 유기주석 염화물의 형태로 존재하기 때문인데 이들은 GC 로 분석하기에 극성이 크고 휘발성이 작아 유도체화 과정이 필요하다. Grignard reagent 를 이용하여 alkylation 하는 방법이 있으나 이 방법은 시료 전처리 과정이 복잡하고 반응조건이 까다로운 단점이 있다 . 본 연구에서 사용한 또 다른 유도체화 방법으로 신뢰도가 보장된 국제적인 DIN 38407-13 분석방법은 NaBEt<sub>4</sub>를 이용한 ethylation이 있는 데 직접 반응이 가능하며 반응 후 바로 추출하여 GC로 분석이 가능하다는 장점이 있다.

## 2.1 재료 및 실험 방법

가죽, 천 , 플라스틱 시료인 경우 시료의 전처리를 위해 먼 저 시료를 대략 1mm x mm 크기로 잘게 잘랐고 액상이나 분말 시료인 경우에는 그대로 샘플을 취 하였다 .

시료를 잘 혼합 하여 이중  $1 \pm 0.01g$  취하여 100 ml 삼각 플라스크에 넣고 여기에 20 ml Methanolic 2mol/L KOH solution 을 넣은 뒤 내부표준물질을 정확히 1 ml 첨가하여 1 시간동안 Shaker로 추출하였다. 추출된 용액에 아세트산을 PH 4.5 가 도달 할 때까지 가한 뒤 전체용액을 분액여두에 옮긴 뒤 염화나트륨 15g 을 첨가하였다. 이 용액에 20 ml n-Hexane (Merck) 을 추출용액으로 가하고 100 ul sodium tetraethyl borate 용액 을 넣은 뒤 마개를 닫고 10초간 강하게 흔들었다 .

이 분액여두의 마개를 닫고 다시 vertical Shaker 로 5분간 흔들어 준뒤 아래층은 버렸다. 남아있는 n-Hexane 용액의 수분을 제거하기 위하여 filter paper에 무수 황산나트륨을 약 1g 넣고 filtering 하였다. 이 용액을 rotary vacuum evaporator 로 1ml 로 농축하였으며 이를 GC/MS로 농도를 구하였다.

## 2.2 검량선 및 검출한계

검량선은 검량선 작성용 표준액 1uL 를 GC/MS에 주입하고 얻은 분석대상 물질의 크로마토그램과 내부표준물질과의 크로마토그램의 피크의 높이의 비에 의해서 검량선을 작성 하였다. 농도는 각각 10 ug/kg, 100 ug/kg, 그리고 1,000 ug/kg 범위의 3 점으로 검량선을 작성하였으며, 좋은 직선성 을 나타내었다. 그리고 각 분석물질에 대한 검출 한계 및 검량 범위를 테이블에 나타내었다. 검량선 작성 시의 최저농도의 표준액을 GC/MS 에 주입하여 측정값을 구하였고 계산식에 대입하여 시료중의 농도를 구하였다. 5개 이 상의 시료를 측정하여 구한 표준편차에서 측정대상 물질의 검출하한값과 정량하한값을 구하였다. 목표 검출한계 값은 0.5 - 50 ug/kg 이었다.

## 3. 결 론

### 3.1 실험과정의 회수율

소비재 재료 중 에서 대표적으로 가죽 시료 1g에 표준용액을 가지고 MBT, DBT, TBT

를 100 ng 씩을 첨가 (Spike)하였다. 본 분석을 이용한 평균 회수율은 가죽에서 MBT가 82%, DBT가 98% 그리고 TBT가 95%의 회수율을 나타내었다. Kannan 등의 연구에서는 회수율의 범위가 90-110%로 보고되어 본 연구의 MBT에 대한 회수율이 낮은 것으로 나타났다. 이것은 MBT가 소수성의 유기사슬과 함께 주석원소가 극성을 띠고 있어 추출 시 용매의 영향을 받은 것으로 사료된다. 이러한 회수율은 표준물질에 대한 정확성 검정과 시료분석에서 모두 보정하였다.

#### 4. 요약

본 연구에서 얻어진 결과 제조업체별 수집한 합성피혁, 섬유, 플라스틱, 폴리우레탄, 실리콘수지 등의 MBT, DBT의 농도는 대략 0 - 1000 ug/kg 정도의 분포를 나타내었고 TBT는 0-500 ug/kg 정도의 분포를 나타내었다. 그리고 전체적으로 합성피혁, 실리콘수지, 플라스틱 & 폴리우레탄, 천 등의 순으로 높게 검출되었다. 이결과는 우리가 현재 가장 밀접하게 접하고 있는 신발, 스포츠의류, 가죽의류 등의 제품에서 유기주석 화합물의 인체에 미치는 유해성 대해서는 선진국에서 규제하는 수준에는 부합된다는 것을 보여준다. 갈수록 선진국에서 환경인증에 대한 요구를 강화함에 따라 국제적 환경인증 마크인 '에코텍스 스텐더드(Oeko-tex standard) 100'에서는 다음과 같이 규제하고 있다. TBT, DBT의 두 화합물로 기준치는 TBT의 경우, Product Class I은 0.5 ppm, II, III, IV의 경우는 1.0 ppm이며, DBT는 Product Class I(유아용)에만 해당하고 1.0 ppm이다.

우리나라도 대부분의 선진국처럼 유기 주석 화합물의 사용을 적극 억제하는 등 법적인 장치가 마련돼야 한다고 여겨진다. 또한 유독성의 유기주석 촉매 대체물질로서 환경 친화적인 즉, MBT, DBT, TBT가 전혀 함유되지 않은 무독성의 유기금속촉매를 개발하는데 노력을 기울여야 할 것이다

#### 참 고 문 헌

- U.S. EPA, 1998, *Research Plan for Endocrine Disrupters*.
- Colborn, T., D. Dumanoski and J. Peterson Myers, 1997, *Our Stolen Future*.
- Donald Voet, Judith G. Voet, 1990. *Biochemistry*. John Willy & sons.  
p1139-1156
- Report of proceedings, 1996, *European workshop on the impact of endocrine disrupters on human health and wildlife. 2-4 December, Weybridge, U.K.*
- S. Alex. Villalobos, Michael J Anderson, and Peter Kelley, 1996, *dioxinlike properties of a trichloroethylene combustion-generated aerosol. Environmental Health perspectives*. 104. p734-743.
- Jozsef Szelei, Maria F. Luizzi, and Carlos Sonnenschein, 1997, *Androgen-induced inhibition of proliferation in human breast cancer*

- MCF-7 cells transfected with androgen receptor. Endocrinology. April*  
p1406-1412.
- K.Fent and D.M.Muller, Environ, 1991, *Sci. technol.*, 3, 489-493
- S.Takahashi, H.Mukai, S.Tanabe, K.Sakayama, T.Miyazaki and H.Masuno,  
1999, *Environ. Pollut.*, 106, 213-218
- C.J. Evans and S.J., Kaerpel, 1985, *Organomet. chem. Libr.*, 16, 1-279
- 한국해양연구소, 1996, "유류 및 유독물질 오염이 수산자원에 미치는 영향에 관한  
연구(I,II)", 한국해양연구소보고서 BSPN 00324-983-4. pp316.
- Gibbs, P.E. and Bryan, 1986, *G.W. Reproductive failure in populations of  
the dog-welk, Nucella lapillus, caused by imposex induced by  
tributyltin from antifouling paints. J.Mar. Biol. Ass. U.K.* 66:  
767-777.
- Bryan, G.W., Gibbs, P.E., and Burt, G.R. 1988, *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.
- Higashiyama, T., shiraishi, H., Otsuki, A. and Hashimoto, S., 1991,  
*Concentrations of organotin compounds in blue mussels from the  
wharves of Tokyo Bay. Mar. Poll. Bull.* 22(12): 585-587.
- G.B. Jiang, Q.F. Zhou and H. Bin, 2000, *Environ. Sci Technol.*, 34,  
2697-2702
- K.Kannan and J.Falandysz, 1997, *Mar. Pollut. Bull.*, 34(3), 203-207