

論文

방오페인트에 함유된 유기주석물질 분석방법 연구

김차수* · 이상은** · 윤주용*** · 박일남**** · 김만중***** · 김인구***** · 오현정*****

*, **, ***, ****, *****, *****, *****, *****해양경찰 연구개발센터

Study of an analytical method for determining organotin compounds in anti-fouling paints

C.S.Kim* · S.E.Lee** · J.Y.Yoon*** · I.N.Park**** · M.J.Kim***** · I.K.Kim***** · H.J.Oh*****

*, **, ***, ****, *****, *****, *****, *****R&D Center of Korea Coast Guard

ABSTRACT An International Convention on the control of harmful anti-fouling system on ships(AFS Convention) was adopted on 5 October 2001 at Diplomatic Conference in London, and is expected to be presently effectuated with ratification of more than 25-member nations possessing about 25% of total world tonnage. This convention regulates the operation of harmful anti-fouling system and especially prohibits the use of organotin compounds contained in anti-fouling paint. Organotin compounds have a tendency to be easily extracted by specific solvents and have high polarity and low volatility as specific characteristics. This drives us to attempt of going through the process named derivatization that is required in analysis using a gas chromatography(GC). This study was conducted to determine the proper pre-treatment method, ethylation in comparison with hydridization on the analysis of tributyltin in organotin compounds and to verify the application of the method through the experimental analysis practically used anti-fouling paint and painted layer sample of the served ship.

KEY WORDS : AFS Convention, Organotin, Derivatization, Hydridization, Ethylation, GC-FPD, GC-MS

1. 서론

인간의 활동영역을 넓히는데 크게 기여한 것은 아마 배의 발명이다. 배를 만들어 물건을 실어 운송을 하고 공급하여 물류비용과 시간을 단축함으로써 여러 가지 경제적인 효과를 얻었다. 그런데 선박은 여러 가지 경제적인 효과를 가져다 주지만 실제 건조비용부터 운항비용, 수리비용 등 많은 비용을 지불해야 하고, 운항비용의 경우 연료유에 들어가는 비용이 만만치 않아서 어떻게 하면 배의 저항을 줄이는지가 중요하다. 선체를 유선형으로 제작하여 저항을 줄이는 것도 중요하지만 선체에 바다생물이 달라붙지 못하게 하는 것도 저항을 줄이는 관건이다. 생물이 선체에 달라붙게 되면 마찰저항이 증대되고 선속을 저하시켜 연료 소비량을 증가시키고 결국 운항 경비가 증대된다. 선체표면이 0.01mm가 거칠어질 때마다 연료소모는 0.3~1%씩 증가하게 되고 대형선박의 경우 연료비가 선박운영비의 최대 50%까지 차지하기도 한다. 그래서 도장을 할 때 어떤 물질이 함유된 것을 사용할지 무엇을 함유시켜 성능이 좋은 페인트를 개발할지 중요하다. 방오페인트의 역사는 선사시대로 거슬러 올라간다. 선사시대에도 배의 속력을 높이기 위해 배 표면에 왁스, 타르, 및 아스팔트로 도장을 했다는 기록이 있고, BC 3~4세기에는 구리, 납, 비소와 유황을 기름에 혼합해 도장을 했다 한다. 그러나 그것도 성능의 한계가 있는데 1970년대 유기주석을 함유한 자기 연마형 페인트가 출시되면서 배 표면에 부착하는 생물의 걱정은 크게 해결되었다.

유기주석화합물은 최초 1925년 나방 방제용으로 처음 사용하였고 이후 병원균의 숙주가 되는 담수산 달팽이류를 제거할 목적으로 사용된 이래, 농업 및 공업에 다양한 용도로 사용되었다. 해양에서는 방오성능이 뛰어나다는 이유로 양식장 어구, 어망 및 해양구조물 그리고 선박 등에 사용되어 생물부착을 방지하는 용도로 적용하여 널리 사용되었다. 그런데 유기주석물질의 과도한 사용은 여러 가지 문제점을 야기하는데 굴의 패각기형, 굴 치패의 채묘를 방해 유생의 성장 저해 및 치사, 복족류의 임포섹스 유발 및 생체내 해독효소 저해 등의 영향을 미치는 것으로 밝혀지고 있다. 이런 문제점은 1982년 프랑스 아카송만의 양식산업 붕괴로 국제적인 이슈화가 되고 국제적으로 논의되어 오다, 2001년 10월 영국 런던 국제해사기구(IMO)회의에서 유기주석물질의 사용을 금하는 선박 유해방오시스템의 규제에 관한 국제 협약(International Convention on the Control of Harmful Anti-Fouling Systems on Ships, 2001)을 채택하기에 이르렀다. 국제해사기구(IMO) 산하 해양환경보호위원회(MEPC) 회의에서는 선박에 출입검사시 해당선박의 방오시스템이 국제기준에 만족하는지 여부를 휴대용 분석기를 통하여 1차 검사를 실시하고 만약에 이상이 있는 경우 시료를 채취하여 실험실에서 2차 정밀분석을 하도록 하고 있다. 그런데 선박의 경우 이동성이 강하여 규제를 하기가 쉽지 않아 신속하고 정확한 분석이 요구된다. 본 연구에서는 유기주석화합물 분석을 위하여 Sodium borohydride(NaBH4)를 이용한 수소화 전처리방법과 알킬레이션 방법중 sodium tetraethylborate(NaBEt4)를 이용한 에틸화방법을 주로 다루었고, 분석법의 실효성을 확보하고자 TBT가 함유된 페인트 및 선박으로부터 채취된 도막시료를 이용, 전처리

*대표저자 : 비희원, tyondal@hanmail.net, 011-9527-1247

하여 가스크로마토그래프(GC-FPD, GC-MS) 분석으로 분석방법을 제시하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 시료

연구를 위하여 사용된 페인트는 크게 두 종류이다. 선박에 도장 되기전 공장에서 제조되어 통에 보관된 원액형태의 페인트와 조선소와 실제 항내에 정박한 선박으로부터 채취한 도막형태의 페인트로 20점을 확보하여 실험하였다. 원액형태의 페인트는 그대로 사용할 수 없어 낮은 온도에서 2주 이상 건조하여 막자사발을 이용하여 곱게 갈아 시료로 만들었고 선박으로부터 시료 채취는 최대한 기준에 맞게 분말시료채취기를 제작하여(Figure 1) 선박 외벽으로부터 채취하고자 노력하였고, 채취된 시료는 자연 건조하여 분말상태로 갈아 시료로 사용하였다.



Fig. 1. Sampling tool and photograph of sampling.

2.2 분석장비 및 시약

분석장비는 일본 SHIMADZU사의 GC-2010을 사용하였으며, Tin분석을 위한 Tin filter와 FPD(Flame Photometric Detector)를 장착한 가스크로마토그래프를 기본으로 하여 질량분석기(GC-MS QP-2010)를 같이 사용하여 실험하였다. 또한 질량분석기(GC-MS)에서의 시료주입은 동일한 회사의 AOC-20i Auto injector를 이용하였다. 연구결과 검증을 위한 분석사례로 추가적인 실험에서는 일본 JAI사의 Pyrolyzer를 이용하여 시료를 주입하여 분석하였다.

본 연구에서 사용한 유기주석화합물 표준용액은 Accustandard사의 Organometallic butyltin chloride standard 혼합용액(Tetra-butyltin, Tri-butyltin, Di-butyltin, Mono-butyltin) 및 Aldrich사의 Tri-butyltin chloride(96%)를 사용하였으며, 핵산은 Kanto사 PCB 분석용으로 5,000배 농축된 것을 사용하였고, Ethanol, Methanol 및 Toluene은 Kanto사 300배 농축된 것으로 PCB분석용을 사용하였다. 그리고 Sodium sulfate anhydrous 및 Sodium borohydride(NaBH₄)는 Kanto사 제품, Sodium tetraethylborate(NaBEt₄)는 Aldrich사(97%) 제품을 사용하였으며 또한 Sodium sulfate anhydrous는 450°C의 회화로에서 4시

간 회화시킨 것을 사용하였다.

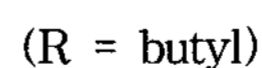
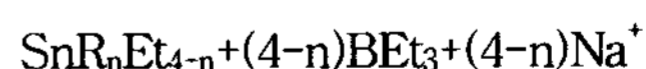
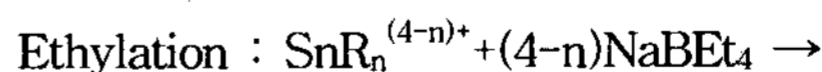
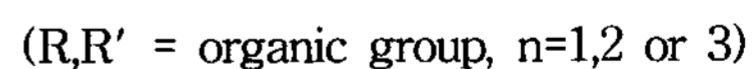
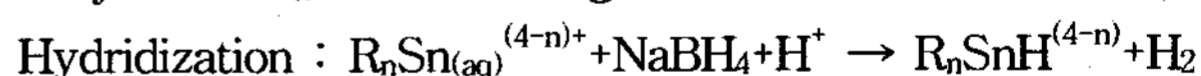
2.3 전처리

표준용액은 Mono-butyltin chloride(MBTC), Di-butyltin chloride(DBTCl), Tri-butyltin chloride(TBTCl), Tetra-butyltin chloride(TetBTCl)이 혼합된 용액을 5µgml⁻¹이하로 희석한후 2.5% Sodium borohydride(NaBH₄) 또는 2% Sodium Tetraethylborate(NaBEt₄)를 첨가하여 서서히 20분 동안 교반하여 반응시킨다. 이 후 증류수와 추출용매를 넣은 후 Magnetic stirrer로 10분 교반한 후, 분액깔때기에 옮긴다. 10분간 정치한 후 수층을 버리고 유기용매층만 플라스크에 옮겨 농축한다. 이 중 1µl를 기기분석에 사용한다.

시료는 막자사발을 이용하여 분쇄한 후 0.1g을 달아 플라스크에 넣는다. 용매를 넣어 시료를 용해, 추출하고 2.5% Sodium borohydride(NaBH₄)나 2% Sodium tetraethylborate(NaBEt₄)를 첨가시켜 반응을 시킨 후, 1ml를 분취하고 Sodium sulfate anhydrous층을 통과시킨다. 여러 차례 용매를 이용하여 유출시키고 기기 분석할 시료를 얻는다. 희석배수를 감안하여 시료를 희석하고 이 중 1µl를 취하여 기기분석에 사용한다.

2.4 실험방법 및 분석

가스크로마토그래프를 이용하여 유기주석화합물을 분석하기 위해서는 유도체화과정을 거쳐야 한다. 테트라부틸틴(TetBT)의 경우는 극성이 없어 전처리가 필요 없지만 트리부틸틴(TBT), 디부틸틴(DBT), 모노부틸틴(MBT)의 경우는 극성이 크고 휘발성이 작아, 컬럼에 흡착하기도 하고 감도가 낮아 전처리가 필요하다. Grignard reagent를 이용한 알킬화 방법은 시료의 전처리 과정이 복잡하고 반응조건이 까다로우며 분석시간이 많이 소모되어 방법을 적용하기 곤란한 면이 있다. 여기에서는 또다른 방법으로 Sodium borohydride(NaBH₄)와 Sodium tetraethylborate(NaBEt₄)를 이용하여 알킬화 전처리하였다.



기기의 분석조건은 Table 1.과 같다. 각 기기의 조건은 서로 컬럼이나 가스압력, 온도 상승조건 등 여러 면에서 유사하게 선택을 하여 분석하고자 하였다.

질량분석기(GC-MS)에서 선택적이온모니터링(SIM) 분자량은 Table 2.에 나타내었다. 이 표를 보면 유사한 분자량이 많거나 겹치는 경우가 많이 있는데 기본적으로 정량대상물질이 이온화할 때 비슷한 형태로 분해되기 때문이다.

Table 1. Operational condition of GC-FPD and GC-MS

	Gas Chromatograph(FPD)	Gas Chromatograph(GC-MS)
Column	- DB-5MS(5%-phenyl)-methyl-polysiloxane coated - length 30m, 0.25 μ m I.D - film thickness 0.25 μ m)	- DB-5MS(5%-phenyl)-methyl-polysiloxane coated - length 30m, 0.25 μ m I.D - film thickness 0.25 μ m)
Carrier gas	- He 1.2ml/min	- He 1.14ml/min
Injection mode	- Splitless	- Splitless
Injction temp	- 280 $^{\circ}$ C	- 280 $^{\circ}$ C
Oven temp	- 60 $^{\circ}$ C (hold : 0.5min) - rate(10 $^{\circ}$ C/min) - final temp : 270 $^{\circ}$ C	- 50 $^{\circ}$ C (hold : 0.5min) - rate1(10 $^{\circ}$ C/min, 200 $^{\circ}$ C) - rate2(20 $^{\circ}$ C/min) - final temp : 300 $^{\circ}$ C
Running time	- 24.5min	- 24min
Detector	- FPD	- MS

Table 2. Selected Ions by GC-MS

Compound	Selected Ions	
	Hydridization	Ethylation
Mono-Butyltin	120, 177, 179	177, 179, 235
Di-Butyltin	120, 179, 234	149, 151, 207
Tri-Butyltin	121, 179, 235	151, 205, 207
Tetra-Butyltin	179, 235, 291	179, 235, 291

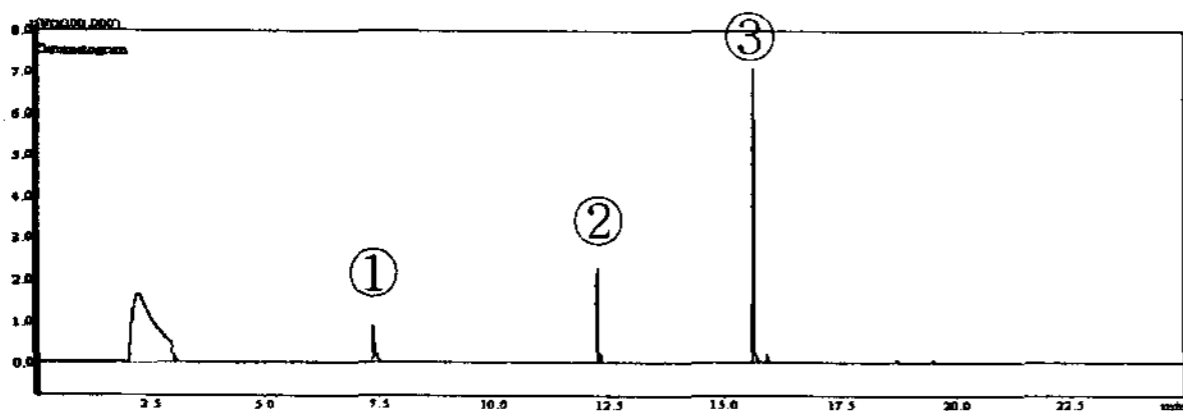


Fig. 2. Typical chromatogram pretreated by hydridization method(GC-FPD): ①MBT/DBT, ②TBT, ③ TetBT

수소화전처리방법과 에틸레이션 방법으로 전처리한 시료의 가스크로마토그래피(GC-FPD)로 분석한 결과는 Figure 2.에 나타내었다. 그림에서 보는 것처럼 수소화 전처리를 이용한 방법은 물질 피크가 세 개만 확인이 되는데 모노부틸틴(MBT)과 디부틸틴(DBT)이 분리가 되지 않고, 7분대 한 피크로 같이 검출되어 나온다. 이는 각각의 물질 정량을 어렵게 하는 원인이 되기도 한다. 또한 테트라부틸틴(TetBT)은 상대적으로 모노부틸틴(MBT), 디부틸틴(DBT), 트리부틸틴(TBT)보다 감도가 좋음을 알수 있다. 반면 에틸레이션 방법을 이용한 경우 피크의 분리가 확실하여 정량하기 쉽고 동일 농도에서 수소화 전처리한 경우보다 감도가 더 좋음을 알 수 있다(Figure 3).

이와 같은 특징은 수소화 및 에틸화 전처리하여 GC-MS로 분석한 경우에도 확인할 수 있다. Figure 4.는 전처리한 각각의 표준물질을 GC-MS의 선택적 이온모니터링으로 분석한 크로마토그램인데 역시 에틸화하여 전처리 한 경우가 피크분리가 잘 되고 좀 더 정량하기가 쉬움을 알 수 있다

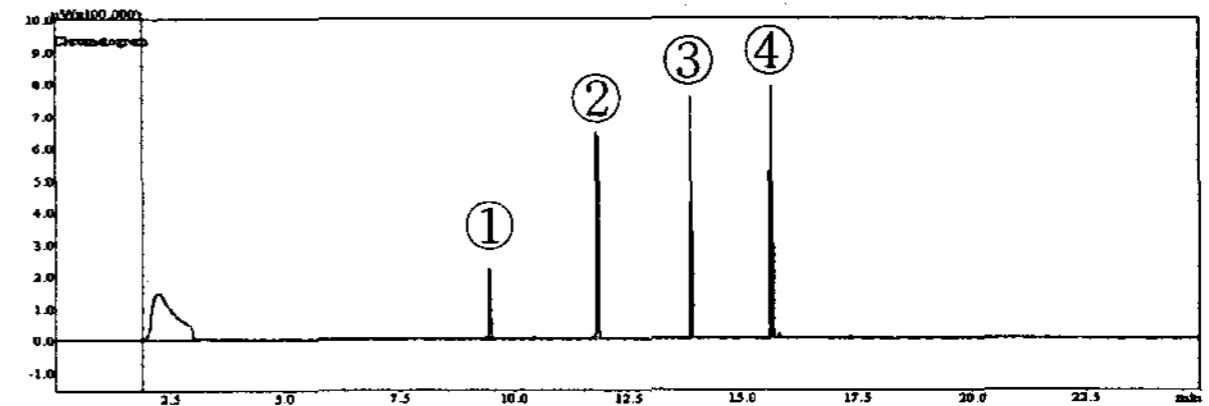


Fig. 3. Typical chromatogram pretreated by ethylation method(GC-FPD): ①MBT, ②DBT, ③TBT④ TetBT.

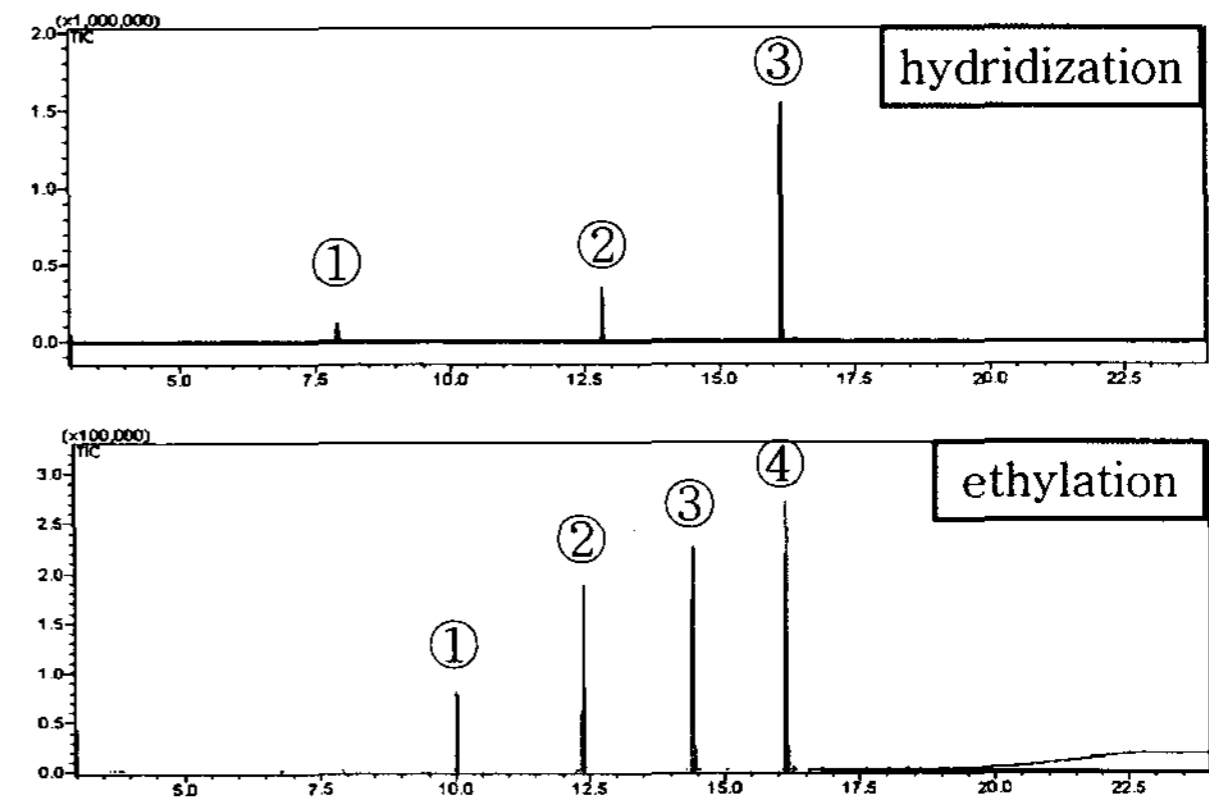


Figure 4. Chromatogram of a standard mixture by GC-MS

전처리 한 이후 트리부틸틴(TBT)의 안정도를 알아보기 위하여 표준물질과 페인트 시료를 수소화 전처리를 한 후 시간경과에 따른 농도변화를 측정하여 그림으로 나타내었다(Figure 5). 그림에서 보듯이 수소화한 경우 표준물질과 시료모두 일정시간이 경과하면서 농도가 급격히 변하는 것을 확인할 수 있다. 시료의 경우 60시간이 지나서는 급격히 농도가 변하여 정량하기 어려움을 알 수 있는데 전처리한 물질이 안정하지 못한 것으로 판단된다.

반면에 에틸레이션 반응을 시킨 후 분석한 결과를 Figure 6.에 나타내었다. 그림을 보면 유도체화한 후 전처리 과정이 끝난 시료의 농도 변화에서 표준물질은 소폭 증가하고 있으나 두 시간

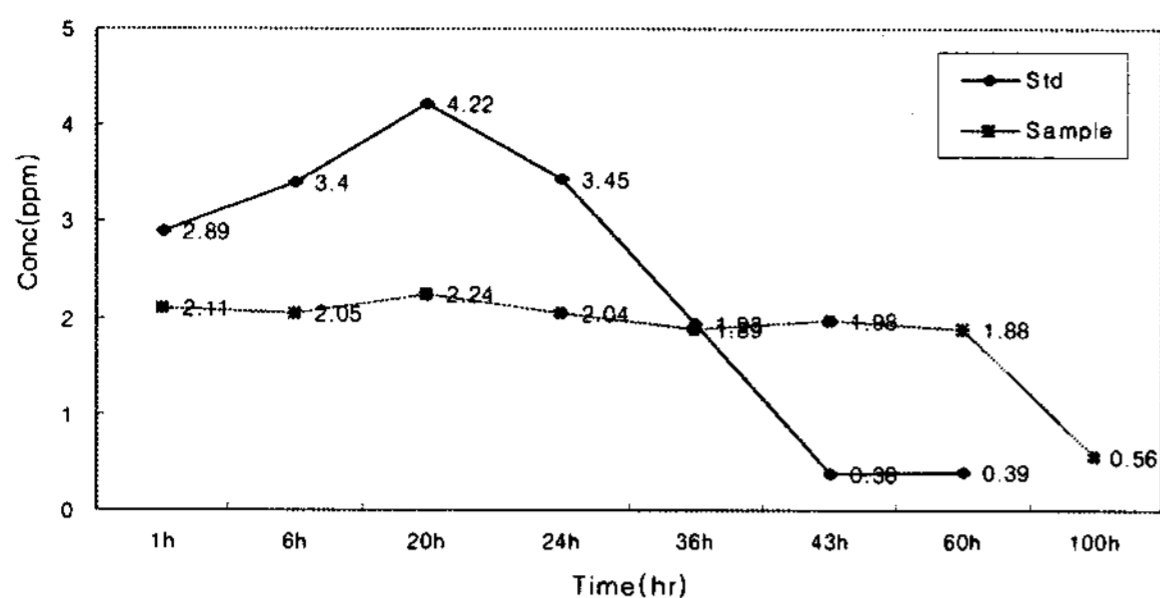


Fig 5. Effect of concentration change with time progress(standard and sample were derivatized by hydridization method).

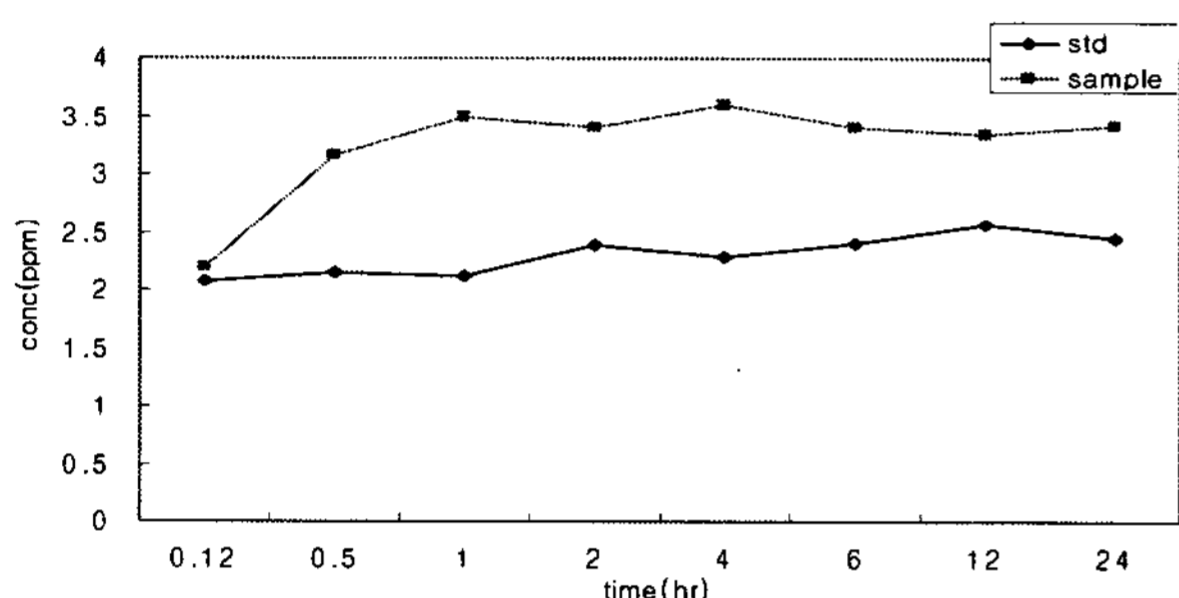


Fig. 6. Effect of concentration change with time progress(standard and sample were derivatized by ethylation method).

이후 어느 정도 안정된 것을 알 수 있고, 페인트 시료의 경우 전처리가 끝난 후 1시간 이후부터는 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 이는 전처리가 끝난 후 1~2시간 정도까지 기다려 분석하는 것이 효과적이라는 것을 의미하고 수소화과정보다 에틸화과정을 거친 시료가 시간 경과에 따른 안정성이 높다는 것을 말해 준다.

3.2 추출용매에 따른 추출효과

에틸레이션방법을 이용하여 전처리할 때 용매에 따른 추출효과를 알아보기 위하여 Sodium tetraethylborate(NaBEt_4)를 용해하는 용매를 에탄올과 메탄올로 구분하고 반응용매를 디클로로메탄, 헥산, 톨루엔등을 이용하여 추출실험을 하고 분석을 하였다.

유도체화 시약인 Sodium tetraethylborate(NaBEt_4)의 용매를 에탄올을 이용, 전처리하여 분석한 Figure 7.을 보면 헥산이 전체적으로 높은 회수정도를 보이고 있다. 다음은 디클로로메탄이고 톨루엔의 경우가 가장 낮다. 그런데 에탄올의 경우 비점이 약 78°C 로 용매를 치환할 때 정량하고자 하는 물질 중 저비점 물질의 손실이 일어날 확률이 높다. 실제 실험해 보면 저비점인 모노부틸틴(MBT)과 디부틸틴(DBT)이 손실되어 회수율이 떨어지는 경우가 종종 있는데 이는 비점이 서로 유사하여 기화하기 쉬워서이다.

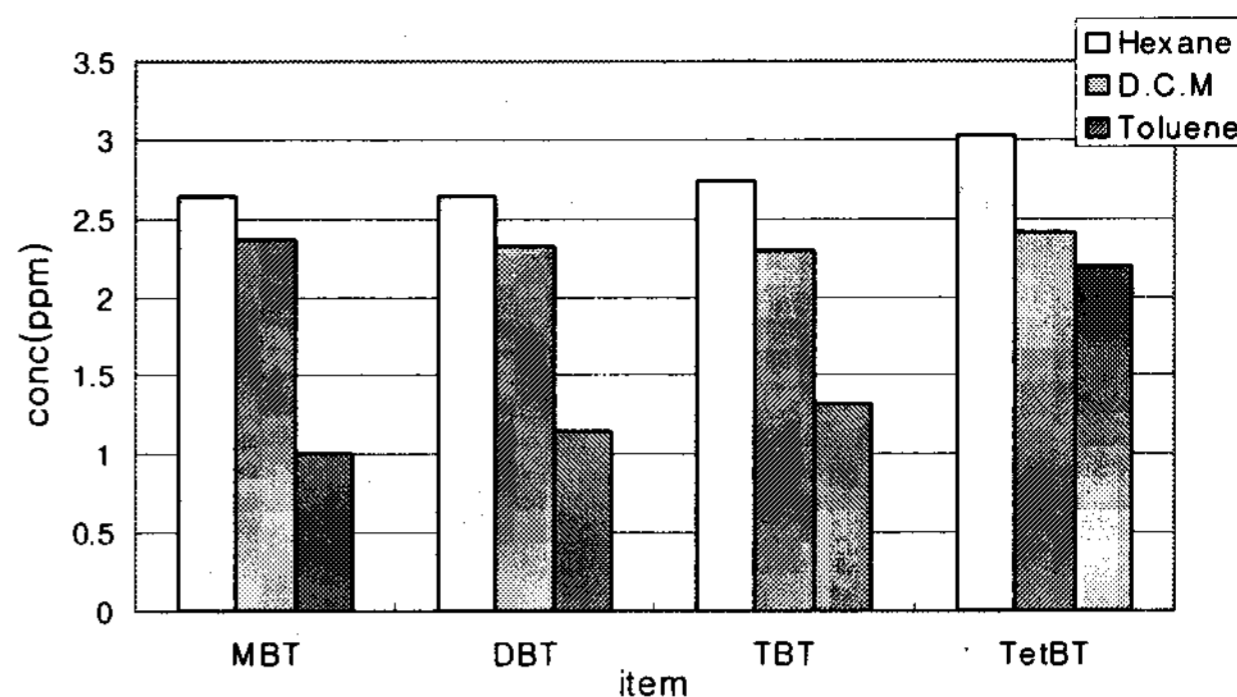


Fig.. 7. Standard mixture were derivatized by 2%- NaBEt_4 /Ethanol.

그래서 표준물질의 전처리를 유도체 시약의 용매로 메탄올을 사용하여 실험을 해 보았다.

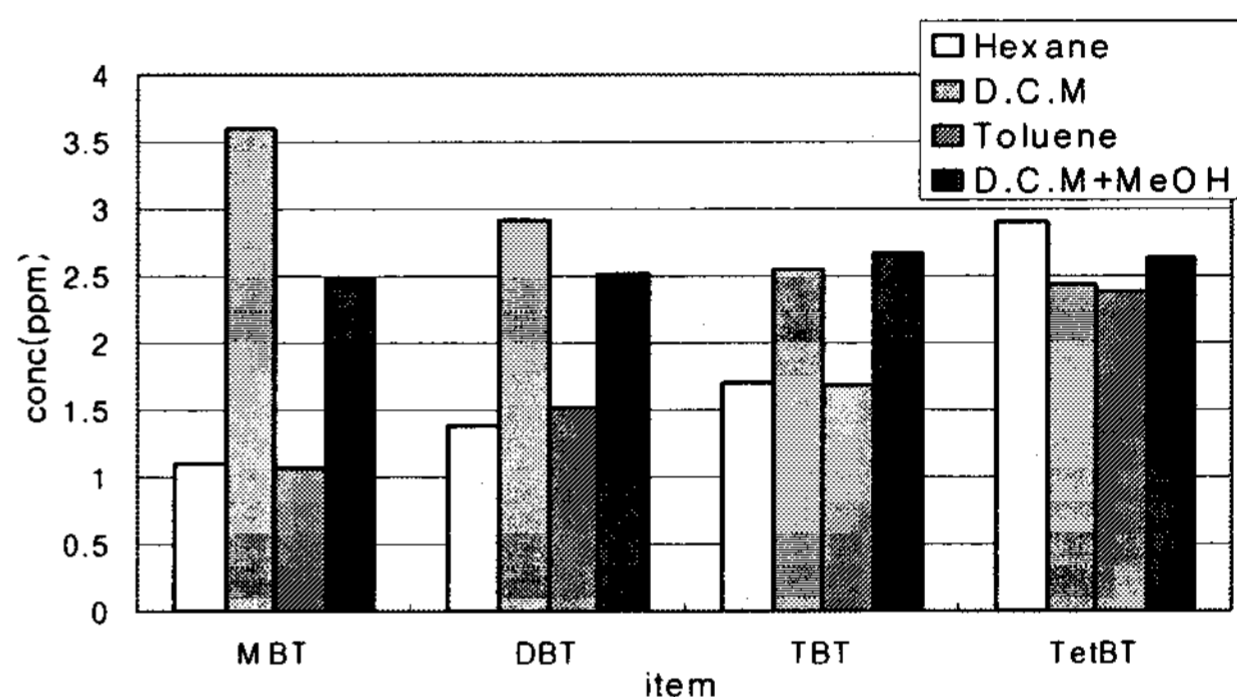


Fig. 8 Standard mixture were derivatized by 2%- NaBEt_4 /Methanol.

Figure 8.에서 보면 모노부틸틴(MBT)의 경우 디클로로메탄이 가장 좋은 회수정도를 보이고 있고 디클로로메탄과 메탄올의 혼합액, 헥산, 톨루엔 순으로 나타났고, 디부틸틴(DBT)은 디클로로메탄, 디클로로메탄과 메탄올의 혼합액, 톨루엔, 헥산순이었다. 트리부틸틴(TBT)은 디클로로메탄과 메탄올 혼합액, 디클로로메탄에서 회수정도가 좋았으며 테트라부틸틴(TetBT)은 헥산이 가장 높은 회수정도를 보이고 있다. 특히 디클로로메탄의 경우에는 전체적으로 회수정도가 좋았으며 저비점 정량대상 물질에서는 디클로로메탄의 사용이 효과적임을 알 수 있다. 이는 디클로로메탄이 용매로서 좋은 효과를 보여주기도 하지만 비점이 약 40°C 정도로 정량대상 물질보다 낮아 최종 용매 치환시 손실되는 양이 상대적으로 적어 저비점 정량대상 물질에서 상대적으로 좋은 회수 정도를 보이고 있다.

다음으로 실제 유기주석물질이 함유된 페인트 시료의 경우 어떤지 알아보기 위하여 실험을 해 본 결과를 Figure 9.에 나타내었다. 실험결과에서 보듯이 모노부틸틴(MBT)의 경우 디클로로메탄이 가장 높은 회수정도를 보이고 있고, 디부틸틴(DBT)은 디클로로메탄, 디클로로메탄과 메탄올 혼합용매, 톨루엔, 헥산순서로 좋다.

트리부틸틴(TBT)도 디클로로메탄에서 가장 높았고 톨루엔, 디클로로메탄과 메탄올 혼합액, 헥산순서로 나왔다. 테트라부틸틴(TetBT)은 헥산이 가장 높은 회수정도를 보이고 있고 톨루엔, 디클로로메탄, 디클로로메탄과 메탄올 혼합액 순서로 회수

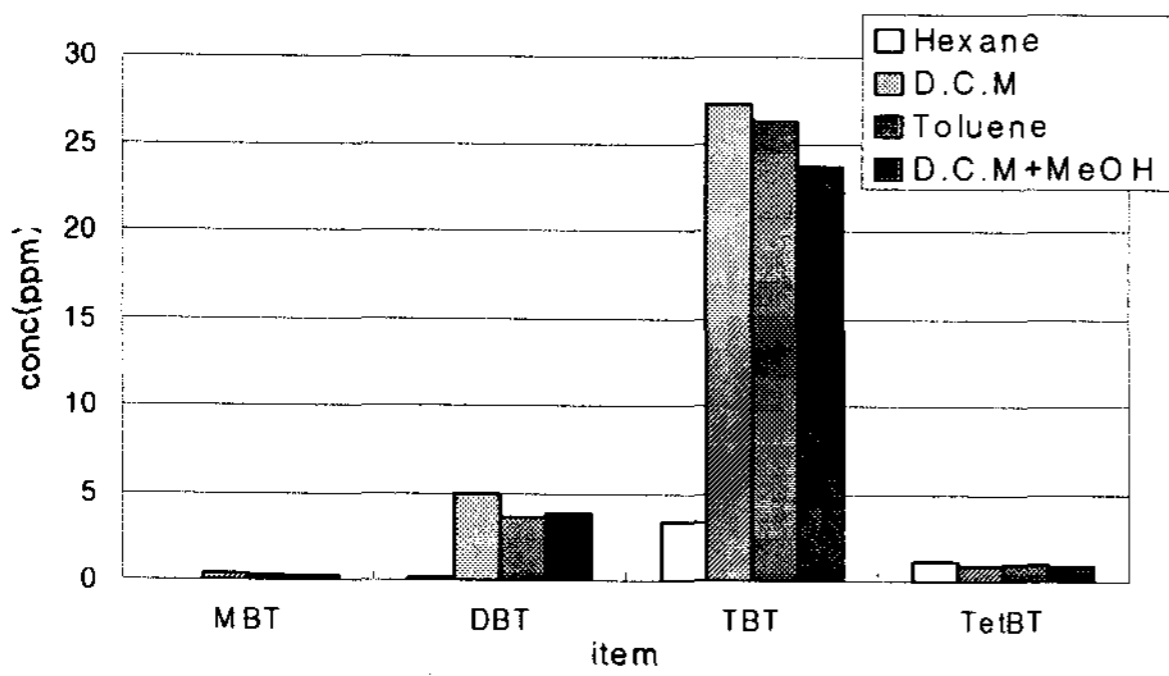


Fig. 9. Solvent extractive effect of paint sample.

정도가 좋았다. 그림에서 보면 헥산으로 추출한 경우 상대적으로 낮은 회수정도를 보이고 있는데 유도체화시약인 Sodium tetraethylborate(NaBEt₄)의 용매로 사용되는 물질이 메탄올로 유도체화 과정시 헥산과의 혼합이 원활하지 않아 추출효과가 떨어지는 것으로 생각된다.

3.3 반응시간에 따른 농도 변화

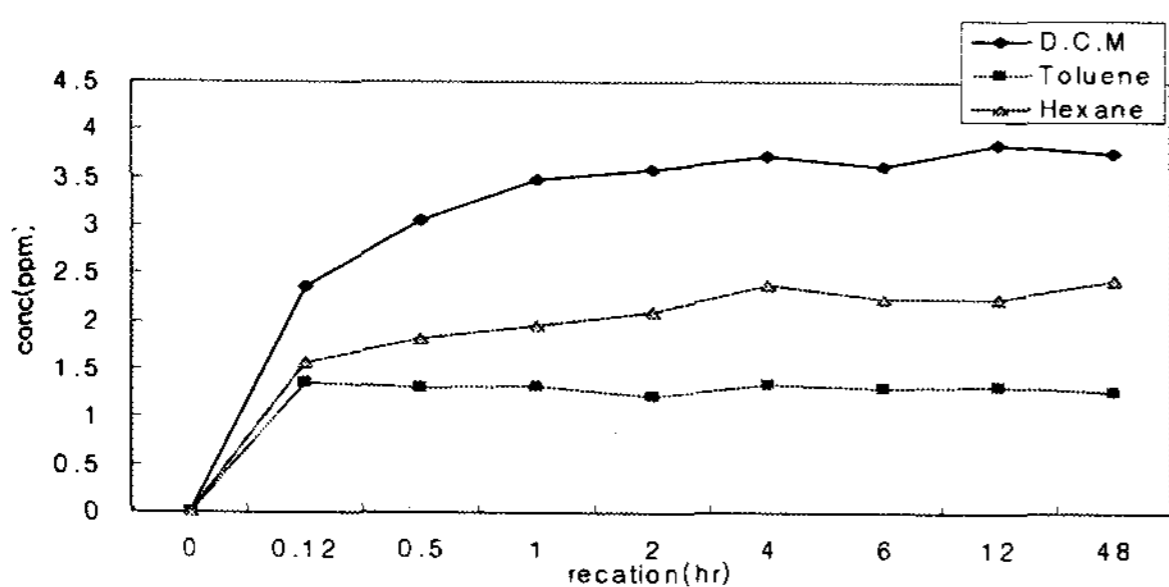


Fig. 10. Reaction time effect of paint sample.

트리부틸틴(TBT)이 함유된 페인트 시료를 이용하여 유도체화 반응시간에 따른 농도변화를 알아보았다. 반응시간은 10분부터 48시간까지 9번에 나누어서 반응시간을 조절하고 시간이 되면 시료를 분취하여 시료로 사용하여 기기분석을 해 본 결과 Figure 10.와 같은 경향을 보였다.

디클로로메탄하에서 반응시킨 경우 반응시간이 한 시간까지는 증가하는 경향을 보이다 1시간이 경과하고 나서부터 완만해졌다. 헥산의 경우 10분 안에 반응이 많이 일어나고 전체적으로 완만하게 증가하는 경향이 있으며 4시간이 지나고서는 좀 더 완만해짐을 보이고 있다. 톨루엔의 경우에는 10분 안에 반응이 거의 일어나고 이후부터는 거의 변화 없음을 알 수 있다.

톨루엔하에서는 반응이 빨리 일어나는 것을 알 수 있고 헥산이나 디클로로메탄하에서는 2시간이상 유도체화 반응을 시켜 반응의 종말점을 찾는 것이 적당함을 알 수 있다.

3.4 페인트 도막 분석

실제 선박으로부터 채취된 시료를 가스크로마토그래프 및 질

량분석기를 이용하여 분석하여 보았다. 이 때 정량은 가스크로마토그래프(GC-FPD)를 주로 이용하였으며 적용된 검량선의 상관계수, 검출한계 등은 Table 3.에 나타내었다.

Table 3. Condition of calibration curve and detection limit

Compound	GC-FPD			GC-MS	
	RRT(min)	C.C(R ²)	MDL(ng/g)	RRT(min)	C.C(R ²)
MBT	9.43	0.9839	8	10.01	0.9526
DBT	11.80	0.9943	3	12.38	0.9872
TBT	13.85	0.9976	3	14.40	0.9963
TetBT	15.60	0.9983	2	16.13	0.9979

Figure 11.은 고농도로 트리부틸틴(TBT)이 함유된 페인트 시료의 크로마토그램으로 13분대의 높게 검출된 피크가 트리부틸틴(TBT)이다.

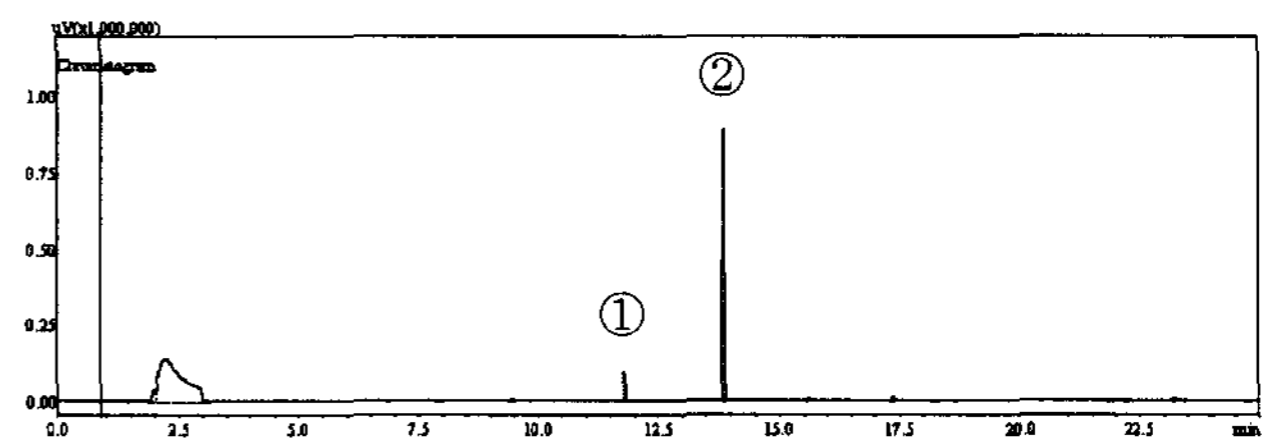


Fig. 11. Chromatogram of ship's hull paint sample by GC-FPD: ①DBT, ②TBT.

Table 3.의 조건을 적용하여 분석대상인 페인트 시료 20점중 상대적으로 농도가 높은 시료 5점을 Table 4.에 평균오차와 함께 나타내었다.

어선의 경우 총 11척중 3척이 TBT농도가 2,000(mg/kg)이상 검출되었고 유조선 1척, 화물선이 1척이 높게 검출되었다. 국제협약에서는 TBT를 규제할 때 주석(Sn)의 농도로 규제하는 것을 권장하는데 농도가 2,500(mg/kg)이상인 경우 규제대상으로 하고 있어 TBT의 농도로 환산하면 약 6,719(mg/kg)에 해당된다. 이 농도를 Table 4.에 적용하면 초과되는 시료는 유조선과 화물선 등 2척이 규제농도를 초과했다고 할 수 있다. 이 결과로 볼 때 현재에도 실제 운항하는 선박에 트리부틸틴(TBT)이 선체에 고농도로 남아 있을 가능성이 있다.

3.5 분석방법의 검증

에틸레이션 분석방법의 검증을 위하여 트리부틸틴이 함유된 S사의 방오페인트 시료 원액을 이용하였다. 즉 페인트를 산으로 전처리하여 유기물을 분해후 무기물의 형태로 원자흡광광도계(AAs)나 유도결합플라즈마분광기(ICP)로 무기 주석(Sn)을 분석한 것과 트리부틸틴(TBT)과 같은 유기주석의 형태로 전처리하여 가스크로마토그래프로 분석한 것, 두 가지 결과로부터 농도를 비교하는 것이다.

Table 4. Analytical result of paint samples

Ships type \ Compound	MBT($\mu\text{g/g}$)	DBT($\mu\text{g/g}$)	TBT($\mu\text{g/g}$)	TetBT($\mu\text{g/g}$)
fishing boat-1	-	582.0 ±35.0	4,719.0 ±100.0	-
fishing boat-2	275.0 ±126.0	611.0 ±45.0	5,689.0 ±261.0	
fishing boat-3	179.0 ±12.0	707.0 ±34.0	2,380.0 ±143.0	40.0 ±2.0
oil tanker	726.0 ±31.0	2,654.0 ±100.0	22,764.0 ±904.0	254.0 ±6.0
cargo	108.0 ±5.0	749.0 ±26.0	17,245.0 ±448.0	120.0 ±2.0

Table 5. Analytical result of organotin compounds in paint sample(unit:mg/kg)

Item \ Compound	MBT	DBT	TBT	TetBT
Conc	3,592.0 ±275.0	47,330.0 ±984.0	289,947.0 ±5,633.0	10,290.0 ±295.0
RSD	284.0	1,132.0	6,821.0	296.0

Table 5.은 가스크로마토그래프로 각 유기주석물질을 분석한 것으로 아래와 같이 주석(Sn) 농도로 환산하면

MBT중 Sn = 2,061.0mg/kg

DBT중 Sn = 20,866.0mg/kg

TBT중 Sn = 107,877.0mg/kg

TetBT중 Sn = 3,256.0mg/kg으로

이들의 합을 구하면 총 주석(Sn)의 양은 약 134,000mg/kg이다. 다시 말하면 시료중 주석(Sn)의 함량은 13.4%에 해당한다고 할 수 있다. 산을 이용한 유기물을 전처리하여 유도결합플라즈마분광기로 분석한 농도가 13.8%인 것과 비교하면 에틸레이션 방법으로 전처리한 경우의 회수율은 무기주석농도의 약 97.1%에 해당하여 양호한 회수율을 보이고 있어 에틸레이션 전처리 방법이 좋은 방법임을 알 수 있다.

3.6 분석사례

다음의 예는 지난 8월 울산항에서 운항중인 두 선박이 충돌한 경우로서 양 충돌선박의 선체 외벽으로부터 시료를 확보하여, 먼저 Pyrolyzer GC-MS로 분석하였다. 그런데 크로마토그램 중 16분대 피크의 메스스펙트럼을 검색한 결과 트리부틸틴(TBT)으로 확인되었다(Figure 12).

선박으로부터 채취된 시료를 분말형태로 분쇄한 후 Sodium tetraethylborate(NaBEt_4)를 이용하여 에틸레이션 과정을 거친 후 회석배수가 1,000배가 되도록 조정하여 기기분석을 해 보았다. 그 결과 화물선에서 채취한 시료에는 트리부틸틴(TBT)의 농도가 12,000mg/kg 넘어 규제농도보다 훨씬 높게 검출되었다.

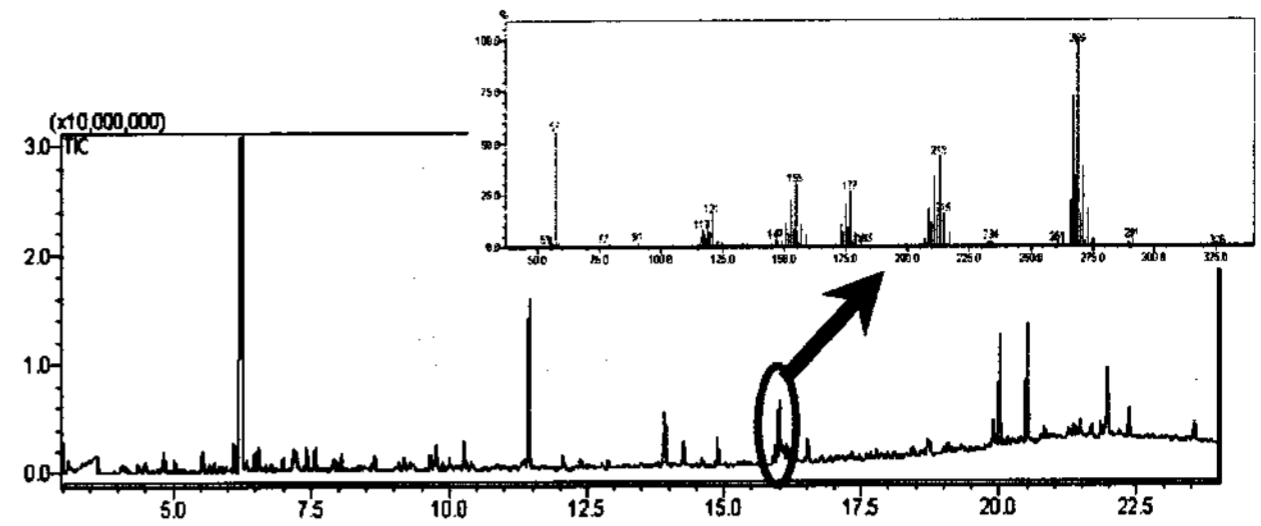


Fig. 12. Chromatogram and mass spectrum of collided ship's hull paint sample.

또 다른 예로 조선소에서 나온 토양이 혼합된 흙을 무단 방치한 경우로 시료 안에는 페인트 분말로 보이는 시료와 FRP가 혼합되어 있었고, 페인트로 보이는 시료를 Pyrolyzer GC-MS로 분석하여 역시 고농도 TBT가 혼합되어 있음을 확인하였다. 그래서 토양을 분쇄하여 시료화한 후 디클로로메탄으로 유기주석물질을 추출한 후 Sodium tetraethylborate(NaBEt_4)로 에틸화 반응시켜 회석배수가 백배가 되도록 하여 기기분석을 해보았다 (Figure 13).

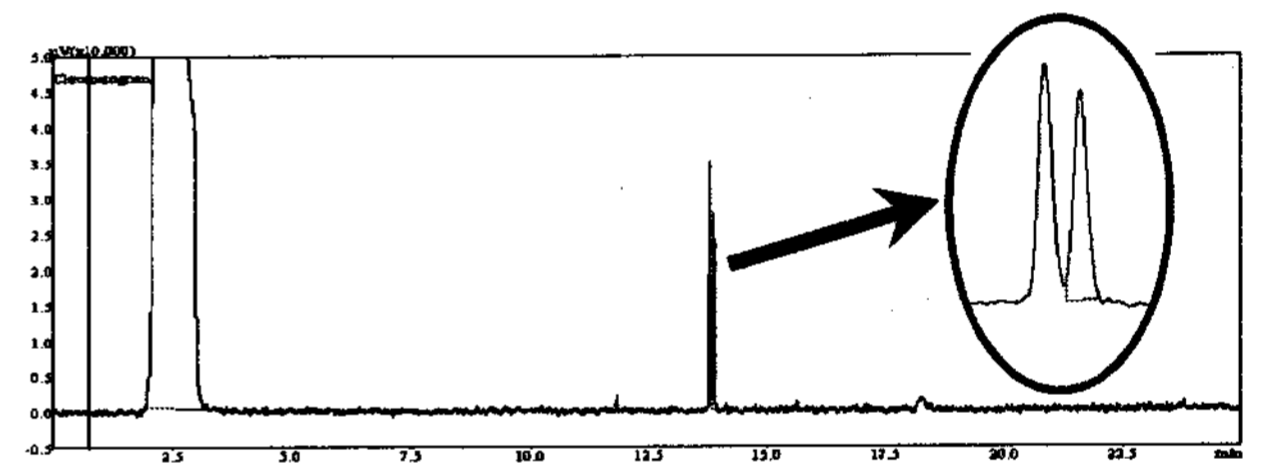


Fig. 13. Chromatogram and TBT peak of shipyard soil sample.

분석결과 토양에서는 트리부틸틴(TBT)과 디부틸틴(DBT)이 검출되었으며, 트리부틸틴은 농도가 7.0mg/kg이 넘게 검출되었다. 굴 유생의 세포분열을 억제하는 농도가 100ppb인 것과 비교하면 상당히 고농도로 토양이 오염되어 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 표준물질과 페인트 시료를 이용하여 수소화전처리방법과 에틸레이션방법을 비교하여 실험해 보았으며, 용매에 따른 추출효과 및 반응시간, 시간경과에 따른 효과 등을 알아보았다.

수소화 전처리하여 분석한 경우 모노부틸틴(DBT)과 디부틸틴(DBT)이 분리가 되지 않아 정량을 어렵게 하고 시간이 경과함에 따라 전처리된 유기주석물질의 양이 변하여 측정시 신속해야만 한다. 에탄올을 유도체화 용매로 사용한 경우 정량대상물질과 비점이 비슷해 손실할 우려가 있는 것을 메탄올을 이용하여 실험해 본 결과 어느 정도 보정할 수 있었다. 한편 에틸레이션으로 전처리하여 분석한 경우에는 물질 분리가 잘 되고 정량이 쉬워 수소화 전처리방법보다 장점이 있었고 시간 경과에 따

른 양이 변하지 않아서 언제라도 재분석을 하기가 용이하였다. 또 용매별 추출효과에서는 에틸레이션 방법의 경우 디클로로메탄이나 디클로로메탄과 메탄올을 혼합하여 추출한 경우가 좋았고 디클로로메탄의 경우에는 저비점 유기주석물질 추출에 효과적이었다. 실제 페인트 시료를 이용하여 디클로로메탄으로 추출해 본 결과 트리부틸틴(TBT) 등 유기주석물질에 대하여 추출효과가 우수하게 나왔다. 한편 전처리 및 분석에 소요되는 시간은 6시간 이내로 수소화 전처리방법과 에틸레이션 전처리방법이 비슷하게 소요되어 별 차이가 없었다.

선박에 승선하여 검사할 때 방오시스템의 검사가 배의 운항에 지장을 주는 것을 국제협약에서는 원하지 않기 때문에 신속하고 정확한 분석이 요구되는데 본 연구에서는 그 조건을 충분히 만족하고 있다. 선박방오도료규제협약(AFS Convention)의 발효는 이제 그리 멀지 않다. 그래서 우리나라에서도 해양환경관리법에 방오시스템에 대한 근거를 마련하고 규제조항을 만들어 시행에 대비하여 추진하고 있으나 좀 더 철저한 대비가 필요할 시기다.

참 고 문 헌

- [1] 박상호외(2004), "선박에 대하여 변화하는 환경규제와 대응책", 한국항해항만학회지 제28권 제8호, pp767~773
- [2] 설동일외(2002), "IMO-AFS 협약 채택에 따른 국내 대처 방안 연구", 한국항해항만학회 제26권 제2호, pp.39~44
- [3] 홍지은외(2000), "기체크로마토그래프/질량분석기에 의한 물시료 중 Organotin의 추출 및 유도체 반응에 관한 연구", 한국과학기술연구원·경희대학교, pp.636~645
- [4] 권영택외(1997), "유기주석화합물에 의한 환경오염과 생체독성", 경남대학교
- [5] 성호진, "Tin 및 Tin-Free 방오도료에 대해서", 대한조선학회지 35권 4호 pp24~32
- [6] 선박기술협회(2004), "선박 기인 오염방지기술 기획연구", 해양수산부
- [7] 한국해양대학교(2002), "TBT 사용규제에 따른 국내 대처 방안 연구", 해양수산부
- [8] 서울대학교(1998), "TBT 오염실태 조사 및 대책 수립 연구", 해양수산부
- [9] 한국환경정책·평가연구원(2000), "방오제를 중심으로한 biocide의 국내관리방안", 환경부
- [10] 선박기술협회(2005), "신 규제오염물질 대응 연구", 해양경찰청
- [11] R.Ritsema, T.de Smaele, L.Moens, A.S.de Jong, O.F.X. Donard(1998), Determination of butyltins in harbour sediment and water by aqueous phase ethylation GC-ICP-MS and hydride generation GC-AAS", Environmental Pollution 99
- [12] A.A Anasri, I.B. Singh, H.J. Tobschall(1998), "Organotin compound in surface and pore waters of Ganga Plain in the Kanpur-Unnao industrial region, India", Sci Total Environ
- [13] Hirotaka Shioji, Shinji Tsunoi, Hiroya Harino, Minoru Tananka(2004), "Liquid-phase microextraction of tributyltin and triphenyltin coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry Comparison between 4-fluorophenyl and ethyl derivatization". Journal of Chromatography A
- [14] Hui Leong Tan, "Analysis of Organotin(TBT) in the environment and Analytical Methods", The University Of Queensland
- [15] Chuan-Ho Tang, Wei-Hsien Wang(2006), "Optimization of an analytical method for determining organotin compounds in fish tissue by base-hydrolysis pretreatment and simultaneous ethylation-extraction procedures", Analytica chimica Acta 581
- [16] C. Basheer, K.S. Tan, H.K. Lee(2002), "Organotin and Irgarol-1051 contamination in Singapore coastal waters", Marine Pollution Bulletin 44
- [17] Karl C. Bowles, Matt D. Tiltman, Simon C. Apte, Leigh T. Hales, John Kalman(2003), "Determination of butyltin in environmental samples using sodium tetraethylborate derivatisation: characterisation and minimisation of interferences", Analytica Chimica Acta 509
- [18] Ram Prasad, Gary C. Schafran(2004), "Characterization of tributyltin in shipyard waters and removal through laboratory and full-scale treatment", Water Research
- [19] M. Leermakers, J. Nuyttens, W. Baeyens(2004), "Organotin analysis by gas chromatography-pulsed flame-photometric detection(GC-FPD)", Anal Bioanal Chem