

혈액 중의 주석화합물(MBT, DBT, TBT)의 분석과 농도에 관한 연구

김남숙 · 박동욱** · 오재룡 · 심원준

한국해양연구원, *한국방송통신대학교

(2001. 2. 5 접수)

Analysis of Butyltin Compounds (mono-, di-, and tributyltin) in Human Blood

Nam Sook Kim, Dong Uk Park**, Jae Ryoung Oh and Woon Joon Shim

Ocean Environmental Climate Division, Korea Ocean Research and Development Institute,

Ansan PO Box 29, Seoul 425-600, South Korea, *Korea National Open University,

Department of Environmental Health, 169 Dongsung-Dong, Chongro-Ku, Seoul, Korea 110-791

(Received February 5, 2001)

요약: 우리나라 해안에 인접한 "K" 지역 병원에서 구한 44명의 혈액에서 유기주석화합물인 monobutyltin (MBT), dibutyltin (DBT) 그리고 tributyltin (TBT)을 불꽃광도검출기가 부착된 가스크로마토그라프로 분석하였다. 본 연구의 목적은 일부 주민의 혈액을 대상으로 MBT, DBT, TBT에 대한 분석방법과 농도를 고찰하는 것이다. 본 연구에서 이용한 분석방법에 대한 검출한계(method detection limit, MDL)는 MBT 3.69, DBT 0.91, TBT는 1.09 ng Sn/g 습중량 기준으로 나타났다. 또한 일본 국립환경연구소가 제조한 농어중의 1.3 µg/g TBT as chloride의 농도를 가진 표준물질(standard reference material)을 분석한 결과 공인값과 잘 일치하였다. 혈액 중에서 검출된 농도의 범위는 MBT가 3.69-7.93 ng Sn/g, DBT 1.15-5.41 ng Sn/g이었고, TBT는 검출한계 미만 및 미검출이었다. 혈액 중에서 검출된 MBT 및 DBT의 흡수와 축적은 사람들이 유기주석화합물이 생체축적된 수산물의 섭취, 각종 플라스틱류 사용 등에 원인이 있을 것으로 사료된다. 혈액중 유기주석화합물이 인체로 흡수되는 내재용량(internal dose)을 평가할 수 있는 지표로서의 신뢰성에 관한 연구가 계속해서 진행되어야 할 것으로 판단된다.

Abstract: Butyltin compounds, including mono- (MBT), di- (DBT) and tributyltin (TBT) were analyzed in 44 human blood samples randomly collected from a hospital in "K" a city. Gas chromatograph equipped with flame photometric detector (FPD) was used to quantify the amounts of butyltin compounds. Method detection limits (MDL) of this analytical method were 3.69 ng Sn/g for MBT, 0.91 ng Sn/g for DBT and 1.09 ng Sn/g wet wt for TBT respectively. Standard reference material (SRM) containing of 1.3 µg/g TBT as chloride was analyzed to check if this analytical results would be reliable. Recovery of about 90% was obtained through this analysis, indicating that the analytical method from butyltin compounds in blood was reliable. The concentrations of butyltin compounds ranged MDL (< 3.69) to 7.93 ng Sn/g for MBT and 1.15 to 5.41 ng Sn/g wet wt for DBT. Tributyltin was below detection limit in all samples. Detection limits of our results are lower than those reported by Kannan *et al.*¹⁴ who reported butyltin compounds in 33 human

* Corresponding author

Phone : +82-(0)2-3668-4707 Fax : +82-(0)2-3673-4274

E-mail : pdw545@mail.knou.ac.kr

blood samples in the United States. Detection of MBT and DBT on blood sample implies that butyltin compounds could be absorbed through consumption of seafoods or exposure to food stuffs made of plastics and household items. Further study is needed to examine if butyltin compounds in blood can be reliably analyzed and used as intake index.

Key words: MBT, DBT, TBT, butyltin

1. 서 론

유기주석화합물(organotins)은 1925년 방충제로 처음 사용되었다. 이들의 약 70%는 polyvinyl chloride(PVC) 등 플라스틱제품이 열과 자외선으로부터 손상되는 것을 방지하기 위한 안정제로 사용되고, 약 23%는 살균제 등의 용도로 농업용 화학제로 사용되고 있다.¹ 대표적인 유기주석화합물인 tributyltin(TBT)은 선박에 부착하는 갑각류, 해조류, 미생물 등의 부착방지를 위해서 방오페인트(antifouling paint)에 첨가 되기도 하고, PVC, 페인트, 섬유 등에서도 미생물 억제제(biocide)로 사용된다. 또한 monoorganotin과 diorganotin은 대부분 polyurethane과 실리콘의 촉매나 안정제 그리고 여러 다른 산업에서 광범위하게 사용되고 있다.^{2,3}

방오페인트의 첨가제로 사용된 TBT는 용해되어 수중 생물체내에 흡수되면 생물농축에 따라 비 표적생물(non-target organisms)까지 영향을 미치게 된다.⁴ Butyltin화합물은 여러 수생동물의 성장과 패각형성에 큰 영향을 미친다.^{4,5} 포유동물에서 나타나는 가장 분명한 독성학적인 영향은 면역기능의 감소이다.⁶ 뿐만 아니라 TBT는 신복족류(neogastropods)의 암컷 대수리에 수컷의 성기가 생겨나서 불임이 되는 임포섹스(imposex)를 유발하는 것으로 보고되고 있다.⁷ 유기주석화합물은 유기염소계 화합물보다 덜 안정적이라 하더라도 생체내에 건강상의 영향을 나타낼 정도로 축적이 될 수 있고 동물실험에서 나타난 독성학적 영향에 근거하여 고농도의 유기화합물을 포함하는 음식을 섭취하면 인간에게도 독성학적 영향을 야기할 수 있다는 가설이 제시되고 있다.⁸

따라서 인체내로 흡수된 유기주석화합물의 내재용량(internal dose)을 알아 낼 수 있는 유용한 지표와 이에 대한 분석방법의 확립은 매우 중요하다. 외국에

서는 오염된 수산물, 식품류, 플라스틱 제품 사용, 생활용품은 물론 인체의 간, 세포 등 생물학적 검체에서의 유기주석화합물에 대한 오염과 노출 등에 대해서 많은 연구가 보고되었다.⁹⁻¹¹ 국내외에서 연구되어진 어류의 노출실험결과 다른 조직에 비해 혈청에 축적이 잘 되고¹²⁻¹³ 인체의 혈액이 노출에 대한 현황을 대표할 수도 있으며 보다 간편한 생물학적 검체로 이용될 수 있음에 비하여 혈액 중 주석화합물에 대한 분석이나 농도분포와 관련된 연구는 많지 않다.¹⁴

우리나라에서는 해양환경, 즉 항(포)구, 어항, 조선소 주변에서 해수, 퇴적물,¹⁵ 생물시료에서 TBT의 오염에 대한 연구가 보고되었으나,¹⁶⁻¹⁸ 인체에서의 유기주석화합물에 대한 노출과 관련된 연구는 시도된 바가 없다.

본 연구에서는 일부 주민의 혈액 중에서 TBT, DBT, MBT에 대한 분석 및 농도를 고찰하는데 있다. 이러한 연구결과는 추후에 혈액을 이용해서 유기주석화합물의 노출정도를 평가하는 생물학적 측정(biological exposure monitoring)과 지수(biological exposure index)의 개발에 대한 기초자료로 활용될 것으로 판단된다.

2. 재료 및 방법

2.1. 혈액채취 및 보관

2000년 4월부터 6월에 걸쳐 해안지역에 인접한 K 지역의 모 병원으로부터 무작위로 44명을 선정하여 각각 원심 분리된 2 mL의 혈청을 구하였다. 분석방법의 검출한계 등을 알아보기 위하여 실험자의 혈액을 vacutainer에 취한 후 3,000 rpm으로 10분간 원심분리기(Sorvall)로 혈청을 분리하였다. 혈청은 유리시험관에 담아 분석 전까지 -20°C에서 냉동보관 하였다. 분석은 시료채취 30일 이내에 모두 수행하였다. 본 연구 대상자의 나이분포는 20대 9명(남: 5명, 여: 4명), 30대

6명(남, 여 각각 3명), 40대 11명(남: 5명, 여: 6명), 50대, 60대가 각각 9명(남: 12명, 여: 6명)이었다. 본 실험에서 사용했던 모든 유리시험관(15 mL glass pyrex test tube)은 초음파 세척기(Branson 8200)로 세척한 후 450°C의 오븐에 5시간 이상 태워 멸균하였다. 그리고 분석을 하기 전에 dichloromethane(Merck, organic trace analysis)으로 두 번 세척한 후 사용하였다.

2.2 분석과정

2.2.1 시료의 전처리와 표준용액제조

혈액시료에서 MBT, DBT, TBT의 분석은 Shim 등^{12,13,18}의 방법을 기초로 다른 연구자들이 사용한 방법 등^{13,19-24}을 참조하여 수행하였다. 본 연구에서 이용한 혈액중 MBT, DBT, TBT에 대한 개략적인 분석과정은 Fig. 1에 제시되어 있다.

혈액시료는 유리시험관에 일정량(1.00-2.00 g)을 담아 혼합기로 균질화 하였다. 전처리과정에서 일어날 수 있는 손실오차를 보정하기 위하여 surrogate standard로 tripentyltin(TPenT) chloride 0.04 µg (Aldrich, 95%)를 균질화된 시료에 첨가한 후 0.6 M 염산(Merck)(1:1) 1 mL를 넣고 vortex mixer로 혼합한 후 20분간 방치하였다. 여기에 0.1% tropolone(Aldrich, 98%)이 함유된 dichloromethane 4 mL를 넣어서 혼합기

로 20분간 교반 한 후, 3,500 rpm으로 10분간 원심 분리한 후 2 mL의 유기용매 총을 15 mL 유리시험관에 옮기고 질소가스를 서서히 흘려주면서 약 20 µL로 농축시켰다. 농축된 시료는 n-헥산(Merck, chromatography) 2 mL 재분사시켰다. 표준용액을 만들기 위해 MBT, DBT, TBT(Aldrich, MBT; 95%, DBT; 96%, TBT; 96%)의 일정용량을 비례로 혼합하여 n-헥산 2 mL에 일정량을 단계별로 첨가하였다.

혈액시료와 표준용액에 2 M propylmagnesium chloride(Aldrich)를 250 µL 넣고 20분간 방치하여 유도체화 하였다. 반응하지 않은 propylmagnesium chloride에 0.2 M 황산(Merck) 4 mL를 넣어 중화시킨 후 3,500 rpm으로 10분간 원심 분리시킨 후 유기용매총을 4 mL의 n-헥산으로 정제 위한 column(SPE tube 8 mL, polypropylene, frit polyethylene 20 µm)에 1.00 g 활성화 시킨 Florisil(Supelco) 및 무수황산나트륨에 통과시킨다. 정제된 시료에 질소가스를 흘려주면서 다시 농축시킨 후 GC 내부표준물질(internal standard)로서 tetrabutyltin(TeBT) 0.01 µg (Aldrich, 93%)을 첨가하였다.

내부표준물질 첨가는 분석기기인 가스크로마토그라피의 실현오차를 보정하기 위한 것이다. 검량선 표준용액은 혈액시료를 분석할 때마다 실시하였고 주석화합물의 양과 면적간의 상관계수는 모두 0.99 이상이었다.

2.2.2. 분석

시료의 분석은 모세관컬럼(SPБ-1, 30 m × 0.25 mm i.d. × 0.25 µm film thickness)과 flame photometric detector(FPD)가 장착된 가스크로마토그라프(Hewlett Packard 5890 Series II)로 분석하였다. 600 nm에서 2,000 nm의 범위를 가진 주석분석용필터(Dietrich Optical)가 장착된 FPD를 사용하였다. 시료 2 µL를 분할없이(splitless) 가스크로마토그라프의 주입기에 주입하였다. 가스크로마토그라피의 분석조건은 Table 1에 제시되어 있다.

2.2.3. 표준시료 (standard reference material, SRM)

혈액시료의 유기주석화합물 분석방법의 정확성을 검정하기 위하여 공인된 물질(SRM)를 분석하였는데 혈액 표준물질이 없어 일본국립환경연구소(National Institute for Environmental Studies)에서 제조한 NIES-11(농어, *Leteolabrax japonicus*, 공인값: 1.3 ± 0.1 µg/g TBT as chloride)을 사용하였다. 표준용액, 표준시료

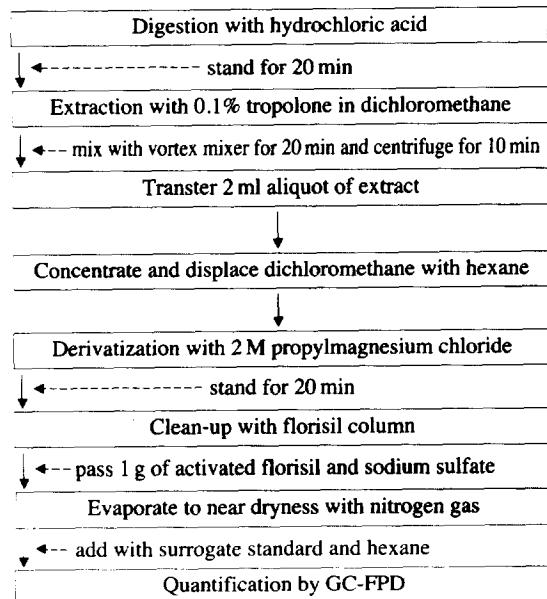


Fig. 1. Analytical procedure for butyltin in Human blood.

Table 1. Operating conditions of gas chromatograph equipped with a flame photometric detector

Instrument	Hewlett Packard 5890 Series II	Injection technique	Splitless
Detector	FPD equipped with a tin mode filter for 610 nm	Splitter closing time	3 min.
Capillary column	SPB-1, 30 m length × 0.25 mm inner diameter × 0.25 μm film thickness	Injector	225°C
	Helium (carrier gas & make up gas) 35 mL/min	Detector	250°C
Flow rate	Hydrogen 170 mL/min Air 100 mL/min Column head pressure 28 psi	Temperature	Initial temperature 50°C (2 min holding time) Rate 10°C/min 150°C (10 min holding time) Rate 30°C/min
Injection	Volume 2 μL		Final temperature 240°C (7 min holding time)

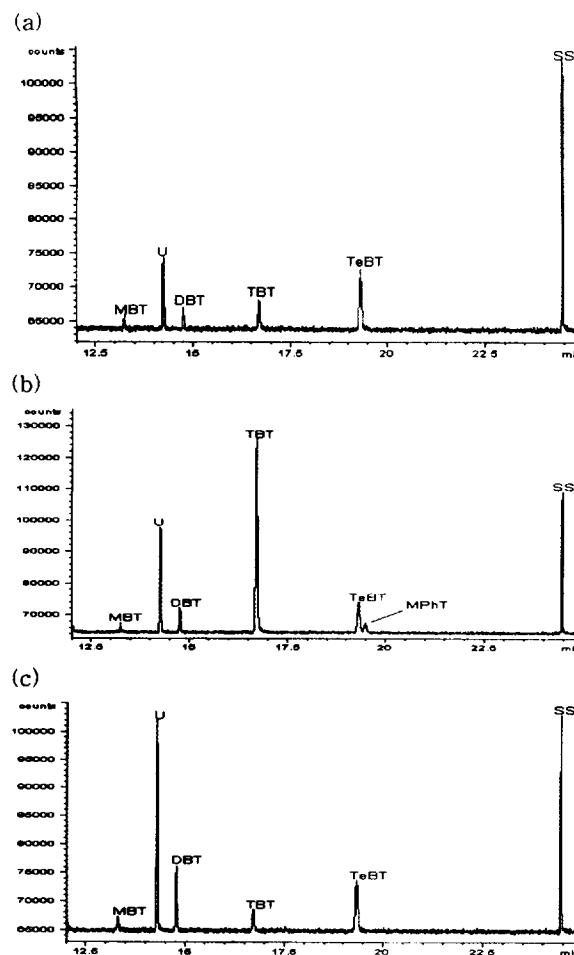


Fig. 2. Chromatograms of propylated butyltin compounds. (a: standard solution (MBT : 0.05 ng/μL, DBT, TBT: 0.025 ng/μL), (b): SRM, (c): blood of a male) U; unknown peak, MBT; monobutyltin, DBT; dibutyltin, TBT; tributyltin, TeBT; internal standard, SS; surrogate standard, MPhT; monophenyltin.

(SRM) 그리고 혈액시료에 대한 분석크로마토그램은 Fig. 2에 제시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분석방법에 대한 검출한계(method detection limit, MDL)

본 연구에서 수행한 혈액중 MBT, DBT, TBT의 분석방법에 대한 검출한계를 구했다. 동일한 7개의 시료에 표준용액을 첨가하여 분석한 농도에 대한 표준편차와 자유도(6) 및 99% 신뢰수준의 계수 t 값(3.14)을 곱하여 구하였다. 그 결과 MBT는 3.69 ng Sn/g, DBT는 0.91 ng Sn/g, 그리고 TBT는 1.09 ng Sn/g 습중량으로 계산되었다(Table 2). MBT는 다른 주석화합물에 비해 검출한계가 높다. 이것은 MBT가 소수성의 유기 사슬과 함께 주석원소가 극성을 띠고 있어 가스크로마토그라프상에서 상대적으로 반응이 낮고 추출시의 편차가 크기 때문이다.¹² 공시료에서 MBT와 DBT는 검출되지 않았으나 TBT는 일정양 검출되었다. 이러한 결과는 공시료에서 MBT는 검출되었고 DBT와 TBT가 검출되지 않았던 Kannan 등¹⁴의 연구결과와 차이가 있다. 이것은 전처리과정에서 사용된 각종 시약의 순도 및 용매의 잠재 방해물질 때문일것으로 사료된다. 공 시료에서의 검출된 양은 모든 혈액중 MBT, DBT, TBT의 농도에 보정을 하였다.

한편, Kannan 등¹⁴이 연구한 분석방법의 검출한계 결과를 보면 MBT 7.0, DBT 2.5 그리고 TBT가 1.0 ng/mL로써 본 연구결과(MBT: 3.69 ng Sn/mL, DBT: 0.91 ng Sn/mL, TBT: 1.09 ng Sn/mL 습중량)와 비교할 때 MBT와 DBT가 높다. 본 연구의 혈액 중 MBT, DBT, TBT의 농도에 보정을 하였다.

DBT, TBT에 대한 농도의 단위는 혈액의 1 mL의 부피가 약 1 g인 것으로 확인하였고 주석으로 환산된 농도가 된다. 특별히 MBT에 대한 검출한계가 차이가 있다. Robinson과 Kluck¹⁹는 Kannan 등¹⁴의 연구에서 혈액중 주석화합물의 분석과 관련된 상세한 정도관리과정이 없었고, 논문에 제시한 분석크로마토그램은 바탕선 방해(baseline disturbance)가 나타난 것으로 보아 혈액 중에서 분석한 MBT, DBT, TBT는 가양성(false positive)일 수 있고, 크로마토그램에서 미확인된 용매가 잠재적인 방해물질로 작용했을지도 모른다고 지적하였다. 이에 대해서 Kannan 등²⁰은 방해물질에 대한 검사를 위해서 8개의 시료 당 공 시료를 분석하였기 때문에 가양성은 없었다고 하였다. 이러한 주장의 근거로 시료 중에 MBT는 47%, DBT는 19% 그리고 TBT는 30% 정도로 많은 혈액 시료 중에서 주석화합물이 검출이 되지 않은 사실을 제시하였다. 즉, 만약 가양성이 존재하였다면 시료에서 100%가 모두 검출되었어야 한다고 주장하였다.²⁰ Fig. 2의 a는 표준용액, b가 표준물질 그리고 c가 남자의 혈액시료에서 분석한 MBT, DBT, TBT들에 대한 크로마토그램이다. 그럼을 보면 바탕선의 방해가 없었고 따라서 가양성의 가능성은 없는 것으로 판단된다.

3.2. 재현성

MBT가 0.05 ng/ μ L, DBT 및 TBT가 각각 0.025 ng/ μ L의 농도를 가진 혼합 표준용액을 반복 분석하여 기기의 재현성을 확인하였다. 상대표준편차는 MBT의 경우 3.8%, DBT는 1.4% 그리고 TBT는 2.0%로 나타났다. 상대표준편차가 모두 4% 이하로 나타나 MBT, DBT, TBT에 대한 가스크로마토그라프의 안정성이나 분석조건은 타당하였다.

Table 2. The calculation of method detection limit (MDL)

	MBT	DBT	TBT
Average of peak area (7 repeated)	4,862	12,151	9,184
Average of concentration (ng Sn/g wet wt), standard deviation (SD)	7.99 (\pm 1.17)	3.14 (\pm 0.29)	2.09 (\pm 0.35)
MDL of blood sample* (ng Sn/g wet wt)	3.69	0.91	1.09

Abbreviation : MBT; Monobutyltin, DBT; Dibutyltin, TBT; Tributyltin

*MDL was calculated from $3.14 \times SD$ (3.14 of t -value is from t -distribution with degree of (6) freedom and 99% confidence level).

Table 3. Average recovery rate of the amount spiked into blood samples

Classification	Samples (n)	MBT	DBT	TBT
Spiked, ng/g wet wt of blood	7	26.7	13.3	13.3
Detected, ng/g wet wt of blood	7	19.96	15.08	13.44
Average recovery rate, (\pm SD)%	7	75 \pm 5	113 \pm 2	101 \pm 4

Abbreviation : MBT; Monobutyltin, DBT; Dibutyltin, TBT; Tributyltin

3.3. 회수율

3.3.1. 시료에 첨가한 surrogate standard의 회수율

총 44명의 혈액시료, 회수율 검정용 시료 등에 surrogate standard로서 tripentyltin chloride를 첨가하였다. 이것은 전처리를 포함한 전 분석과정에서 발생하는 오차를 보정하기 위한 것이다. Surrogate standard의 평균 회수율은 93%로 나타났고 이를 모든 시료에 적용하였다.

3.3.2. MBT, DBT, TBT의 혼합 표준용액 첨가에 의한 회수율

혈액시료 1.5 g에 MBT 40 ng, DBT 20 ng, TBT 20 ng이 혼합된 표준용액을 첨가(spike)하였다. 본 분석 방법을 이용한 평균 회수율은 MBT가 75%, DBT가 113% 그리고 TBT가 101%로 나타났다 (Table 3). Kannan 등¹⁴의 연구에서는 회수율의 범위가 90-110%로 보고되어 본 연구의 MBT에 대한 회수율이 낮은 것으로 나타났다. 이것은 MBT가 소수성의 유기사슬과 함께 주석원소가 극성을 띠고 있어 추출시 용매의 영향을 받은 것으로 사료된다.¹² 이러한 회수율은 표준물질에 대한 정확성 검정과 시료분석에서 모두 보정하였다.

3.3.3. TBT 표준물질의 분석에 의한 정확도 검정

본 연구에서 이용한 혈액의 분석방법에 대한 정확성을 검정하기 위하여 국제적으로 공인된 표준물질(농도: $1.3 \pm 0.1 \mu\text{g/g}$ TBT as chloride)을 분석하였다. 본 연구에서 분석방법에 의한 검정결과는 $1.1 \pm 0.1 \mu\text{g/g}$ TBT as chloride ($n = 3$, 상대표준편차 8.1%)을 얻었다. 정확도가 85%였다. 본 연구에서 이용한 표준물질에는 MBT와 DBT에 대한 기준값이 제시되지 않아서 이들에 대한 분석 정확도는 구할 수가 없었다.

최근에 European Commission에서 제조한 표준물질(CRM 477, ISBN 92-828-1582-X)에는 MBT, DBT, TBT에 대한 기준 값이 모두 제시된 것으로 확인하였다. 이들을 구해 본 분석방법에 대한 정확도를 다시 검정할 계획에 있다. 인체 혈액의 유기주석화합물 분석방법에 관한 것은 국내에서는 언급된 바가 없으며 Kannan 등¹⁴에 대한 연구가 현재까지는 유일한 결과이다. 본 연구에서 분석한 혈액 중 MBT, DBT, TBT의 크로마토그램은 Kannan 등¹⁴이 제시한 것과 비교하여 볼 때 머무름 시간(retention time), 바탕선의 모

양, 분리도 등에 큰 차이가 없다(Fig. 2a, b, c).

미국 환경청(United States Environmental Protection Agency)에서는 혈액 중의 어떤 성분에 대한 분석을 할 때는 종합정도관리(Quality Assurance/Quality Control)를 시행하여 자료의 신뢰성을 확보하도록 요구하고 있다.¹⁹ 본 연구에서 실시한 종합정도관리프로그램의 요소는 검출한계의 비교, 알고 있는 양에 대한 회수율 실험 그리고 표준물질 분석에 의한 정확성 검정이었다. 이러한 결과를 종합하여 볼 때 본 연구에서 분석한 혈액 중 MBT, DBT, TBT의 자료는 신뢰성을 가진 것으로 볼 수 있다.

3.4. 혈액 중 MBT, DBT, TBT 농도

44명의 일반인의 혈액에서 분석한 MBT, DBT, TBT의 농도가 Table 4에 제시되어 있다. 분석방법 검출한계 이상으로 검출된 경우는 MBT는 20% (9명), DBT는 100%였고 TBT는 검출한계이하 및 미검출로 나타났다. MBT와 DBT는 남자와 여자간의 유의한 통계적인 차이는 없는 것으로 나타났다 ($p > 0.05$). 혈액 중 MBT, DBT, TBT에 대한 농도의 단위는 “3.1”항에서 언급한 바와 같이 혈액의 1 mL 부피가 약 1 g으로 Kannan 등의 연구결과(ng/mL)와 비교가 가능하다. Kannan 등¹⁴은 미국 미시간에서 33명의 자발적인 참여자의 혈액 중 MBT, DBT, TBT 농도를 분석한 연구에서 검출율은 MBT가 53%, DBT가 81% 그리고 TBT는 70%였다. 그들의 평균농도는 MBT가 8.17 ng/mL (표준편차: 8.56, 범위: <7-23 ng/mL), DBT가 4.94 ng/mL (표준편차: 3.83 ng/mL, 범위: <2.5-16 ng/mL) 그리고 TBT가 8.18 ng/mL (표준편차: 15.4 ng/mL, 범위: <1-85 ng/mL)로써 본 연구결과 보다 훨씬 높다. 특별히 TBT의 경우, 본 연구의 시료의 미검출 요인은 인체(포유류 등)는 특이한 방어작용의 효소(예: 글루타티온, 알파-케라틴 등)를 보유하고 있어서 신진대사 및 배설작용이 빠르고¹¹ 섭취하는 음식중의 TBT 농도보다 DBT, MBT의 농도가 높을수 있다. 또한 음식섭취보다는 다른 생활용품으로부터 흡수되었을 경우 DBT나 MBT가 TBT보다 높은 농도를 보일 수 있는데 이것은 실제로 생활용품에 주로 쓰이는 것은 DBT 계열이며 월등히 높은 농도이기 때문이다.⁹ TBT는 DBT, MBT보다 소수성으로 지방조직, 단백질 등에 흡착되므로 특히 지방조직을 분석할 경우 다른 결과를 보일수도 있다. Kannan 등¹⁴의 연구에서는 32개의

Table 4. Concentration of butyltin compounds analyzed from 44 human blood samples (ng Sn/g wet wt)

Classification	MBT	DBT	TBT
Min-max	< MDL-7.93	1.15-5.41	< MDL
*Average (standard deviation)	1.36 (2.76)	3.33 (1.14)	< MDL
Detection rate, %	20	100	0

*Values below the detection limit were assigned zero for calculating arithmetic mean of MBT

Abbreviation : MBT: Monobutyltin, DBT: Dibutyltin, TBT: Tributyltin, MDL: method detection limit

시료 모두에서 검출되었을 뿐만 아니라 85 ng/mL가 검출된 경우도 있었다. 이러한 결과에 대해 Robinson 등¹⁸은 85 ppb를 가진 시료는 통계적으로 이상값(outlier)에 해당하는 값으로서 그 자료의 신뢰성을 의문시하였다. 그러나 Kannan 등¹⁴은 직업적인 노출로 인한 인체내 고농도 흡수는 가능하며 직업적 노출에 의한 주석화합물의 흡수와 관련된 연구는 아직 수행 중이라고 하였다.

혈액에서 주석화합물이 검출되는 원인은 각종 음식물을 담는 플라스틱으로 만든 그릇에서의 용출, 주석화합물로 오염된 수산물의 섭취 등이다.^{8,9,27} 국내외에서 수산물 등(이매贻류, 어류, 포유류 등)에서의 MBT, DBT, TBT 농도는 많이 보고되어 있다.^{12,13,16-18,24,27,28} 수산물 이외에도 식료품,⁸ 베이킹 종이, 폴리에스테르 직물, PVC로 만든 플라스틱 등은 가정에서 사람에게 노출될 수 있는 주석화합물 요인이다.⁹ Takahashi 등은 베이킹용 종이로 만든 비스킷에서 MBT (260 ng/g), DBT (720 ng/g), TBT (15 ng/g)가 검출되었다고 보고하였다.⁹ 인체의 간에서도 MBT, DBT, 그리고 TBT가 검출된 사실이 보고된 바 있다.¹¹ 이러한 연구결과를 종합하여 볼 때 환경중에서 MBT, DBT, TBT 등 주석화합물의 인체흡수의 요인은 다양하게 존재하고 그 가능성은 명백한 것으로 보인다. 이처럼 환경 중에서 인체내로의 MBT, DBT, TBT의 다양한 흡수요인을 볼 때 대상자의 직업, 식생활습관, 나이 등 복합적인 관련요인이 많아 연구결과간의 혈액 중 주석화합물의 단순한 비교는 어려울 것으로 판단된다.

혈액 중에서 주석화합물과 관련된 연구는 국내는 없고 국외에서도 많지 않은 편이다. 따라서 혈액중 주석화합물에 대한 분석방법에 대한 신뢰성이 충분히 검증되지 않아 아직까지 공인된 분석방법이 없다.

Robinson 등¹⁹은 특별히 혈액중에서 주석화합물을 낮은 검출한계까지 분석해야 하는 점 때문에 신뢰성이 있게 분석하기는 매우 어렵다고 하였다. 이에 대해 Kannan 등²⁰은 FPD에 부착되어있는 610 nm의 주석용 필터가 선택적으로 주석화합물을 분석할 수 있고 이에 따라 MBT, DBT, TBT가 적정한 검출율로 분석할 수 있다고 주장하였다. 더욱이 혈액 중에서 주석화합물에 대한 공인된 분석방법의 검정과 혈액중 주석화합물의 농도가 독성학적인 영향에 대한 변화를 특이적으로 설명할 수 있는 생물학적 검체의 결정인자(determinant of biological exposure)로서 적합한지는 아직 분명하지 않은 상태이다.

앞으로 혈액중 주석화합물이 건강상의 영향을 특이적으로 예측하는 생물학적 검체의 결정인자로서 이용될 수 있는지에 대한 연구가 필요하다.

4. 결 론

44명의 일반인의 혈액에서 MBT, DBT, TBT를 flame photometric detector가 부착된 가스크로마토그라프로 분석하였다. 분석 방법에 대한 검출한계 (ng Sn/g 습중량)는 MBT가 3.69, DBT는 0.91, TBT는 1.09이었다. 본 연구에서 사용한 표준물질 (NIES-11: $1.3 \pm 0.1 \mu\text{g/g}$ TBT as chloride)의 공인값은 측정값과 잘 일치함으로써 정확도를 확인할 수 있었다. 본 연구에서 분석된 혈액중 농도범위는 MBT < 3.69-7.93, DBT는 1.15-5.41이었고 TBT는 미검출 및 검출한계 미만인 1.09 ng Sn/g 습중량으로 각각 나타났다. 국내외적으로 혈액 중 주석화합물을 분석하기 위한 공인된 방법은 아직 없다. 주석화합물이 포유류에 미치는 영향 등을 고려할 때 혈액중 주석화합물을 분석하기 위한 방법의 확립은 물론 주석화합물이 인체에 미치는 영향을 특이적으로 예측하는 지수로서의 이용 가능성이 대한 연구가 계속 진행되어야 할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. K. Fent and D. M. Muller, *Environ. Sci. Technol.*, **3**, 489-493 (1991).
2. C.J. Evans and S. J., Kaerpel, *Organomet. Chem. Libr.*, **16**, 1-279 (1985).

3. R. J. Huggett, M. A. Unger, P. F. Seligman and A. O. Valkirs, *Environ. Sci. Technol.*, **26**(2), 232-237 (1992).
4. Cl. Alzieu, J. Sanjuan, P. Michel, M. Borel and J. P. Dreno, *Mar. Pollut. Bull.*, **20**, 22-26 (1989).
5. I. A. Lawler and J. C. Aldrich, *Mar. Pollut. Bull.*, **18**, 274-278 (1987).
6. N. J. Snoeij, A. H. Penninks and W. Seinen, *Intern. J. Immunopharmacol.*, **10**, 891-899 (1988).
7. T. H. Horiguchi, M. Shiraishi and M. Morita, *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, **74**, 651-669 (1994).
8. K. Kannan, S. Tanabe and R. Tatsukawa, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **55**, 510-516 (1995).
9. S. Takahashi, H. Mukai, S. Tanabe, K. Sakayama, T. Miyazaki and H. Masuno, *Environ. Pollut.*, **106**, 213-218 (1999).
10. G. B. Jiang, Q. F. Zhou and H. Bin, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 2697-2702 (2000).
11. K. Kannan and J. Falandysz, *Mar. Pollut. Bull.*, **34**(3), 203-207 (1997).
12. W. J. Shim. "A Study on the Environmental Chemistry and Toxicology of Organotins in the marine Environment of Korea". Ph. D Dissertation, Department of Oceanography, Seoul National University, February, 2000.
13. Y. Oshima, K. Nirmala, Y. Yokota, J. Go, Y. Shimasaki, M. Nakao, R. F. Lee, N. Imada, T. Honjo and K. Kobayashi, *Mar. Environ. Res.*, **46**(1-5), 587-590 (1998).
14. K. Kannan, K. Senthilkumar and J. P. Giesy, *Environ. Sci. Technol.*, **33**(10), 1776-1779 (1999).
15. W. J. Shim, J. R. Oh, S. H. Kahng, J. H. Shim and S. H. Lee, *Environ. Pollut.*, **106**, 351-357 (1999).
16. W. J. Shim, J. R. Oh, S. H. Kahng, J. H. Shim and S. H. Lee, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **35**, 41-47 (1998).
17. 한국해양연구소. "유류 및 유독물질 오염이 수산자원에 미치는 영향에 관한 연구(III) 한국해양연구소 보고서". BSPE 97609-00-1077-4, 1997.
18. W. J. Shim, S. H. Kahng, S. H. Hong, N. S. Kim, S. K. Kim and J. H. Shim, *Mar. Environ. Res.*, **49**, 435-451 (2000).
19. S. Robinson and M. Kluck, *Environ. Sci. Technol.*, **34**(9), 1877-1878 (2000).
20. K. Kannan, K. Senthilkumar, and J. P. Giesy, *Environ. Sci. Technol.*, **34**(9), 1879-1880 (2000).
21. C. Pellegrino, P. Massanisso and R. Morabito, *Trends Anal. Chem. B.V.*, **19**(2-3), 97-106 (2000).
22. C. Carlier-Pinasseau, G. Lespes and M. Astruc, *Appl. Organomet. Chem.*, **10**, 505-512 (1995).
23. G. B. Jiang and F. Z. Xu, *Appl. Organomet. Chem.*, **10**, 77-82 (1996).
24. H. Iwata, S. Tanabe, T. Mizuno and R. Tatsukawa, *Appl. Organomet. Chem.*, **11**, 257-264 (1997).
25. A. C. Belfroid, M. Purperhart and F. Ariese, *Mar. Pollut. Bull.*, **40**(3), 226-232 (2000).
26. K. Kannan, S. Tanabe, H. Iwata and R. Tatsukawa, *Environ. Pollut.*, **90**(3), 279-290 (1995).