

# 식품용 염화비닐수지제 기구 및 용기 · 포장 중 부틸주석화합물의 모니터링 - GC/MS를 이용한 염화비닐수지제 식품용 랩 및 가스킷 재질 중 부틸주석화합물 잔류량 분석

성준현 · 윤혜정 · 최현철 · 전대훈 · 엄미옥 · 김형일 · 박나영 · 이은준 · 이영자\*  
식품의약품안전청 용기포장팀

## Monitoring of Butyltin Compounds in PVC Food Packaging - Determination of Butyltin Compounds in PVC Wrap and Gasket for Food Packaging by GC/MS

Jun-Hyun Sung, Hae-Jung Yoon, Hyun-Cheol Choi, Dae-Hoon Jeon, Mi-Ok Eom, Hyung-Il Kim,  
Na-Young Park, Eun-Joon Lee, and Young-Ja Lee\*

Food Packaging Team, Korea Food and Drug Administration

**Abstract** The levels of butyltin compounds in poly(vinyl chloride) (PVC) food packaging using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) were monitored. The analytical method, involving the ethylation with sodium tetraethylborate, was found to be selective and sensitive for mono-*n*-butyltin (MBT), di-*n*-butyltin (DBT), and tri-*n*-butyltin (TBT), validated by a 0.005 µg/mL limit of detection (LOD), an  $R^2 > 0.999$  for linearity, and >90% of recovery, respectively. Finally, none of the commercial food wraps and gaskets showed detectable levels of butyltin compounds.

**Key words:** butyltin, poly(vinyl chloride), food packaging

### 서 론

유기주석화합물은 적어도 한개 이상의 주석-탄소 결합을 가지는 화합물을 말하며, 1940년대부터 주로 염소기를 함유한 형태로 사용되기 시작하였다(1). 산업적으로 유기주석화합물은 염화비닐수지[poly(vinyl chloride), PVC]제 제품 제조 시 열에 의한 고분자의 분해를 막아주는 안정제로 사용되며, 그밖에도 화학 촉매제, 농업용 살충제, 목재의 방부제, 선박 표면의 방오제 등 다양한 분야에서 사용되는 것으로 알려져 있다(1,2). 문헌에 따르면 그 사용량이 급격히 증가하여 국제적으로 1955년도에는 5,000톤도 되지 않았던 유기주석의 생산량이 1992년에는 50,000톤으로 증가하였다는 보고가 있다(3).

일반적으로 무기주석화합물은 독성이 낮은 것으로 알려져 있으나, 유기주석화합물은 유기주석 양이온의 형태에 따라 때로는 매우 낮은 농도에서도 각각 다른 생물체에 대하여 특이 작용을 보이는 것으로 알려져 있다. 여러가지 형태의 유기주석화합물 중에서도 PVC 안정제로서의 효과가 뛰어난 것으로 알려져 있는 부틸주석화합물의 경우, 그 화학구조에 따라 mono-*n*-butyltin(MBT), di-*n*-butyltin(DBT) 및 tri-*n*-butyltin(TBT)의 형태가 가능하며, TBT

는 생화학적으로 debutylation 경로를 통하여 DBT로 분해되고, DBT는 다시 MBT로 대사된다(4). 최근 독성실험 결과에 따르면, DBT와 TBT는 설치류에서 면역기능의 저하를 보였으며, 발육에 영향을 주었다(5). 또한 임신한 쥐에 DBT를 과량 경구 투여한 결과 태아가 사망할 수 있으며, 특히 기관이 형성되는 시기에는 기형을 유발할 수 있음이 보고된 바 있다(6,7).

부틸주석화합물은 PVC제 식품용기보다는 환경 중 오염으로 노출되는 예가 많으며, 외국의 사례에 따르면 유기주석계 안정제가 사용된 산업용 PVC의 물에 의한 침출(8), 방오제의 수질환경 유입(9), 또한 살충제에 의한 오염 등이 그 원인으로 지적되고 있다(10). 현재 우리나라에서는 식품용 기구 및 용기·포장에 대하여 식품공전에 포함된 기구 및 용기·포장의 기준·규격에서 PVC 재질 중 DBT의 잔류량을 50 mg/kg 이하로 기준을 설정하여 관리하고 있다(11). 이는 PVC의 안정제로서 작용을 할 수 없는 농도에 해당하므로 결과적으로는 DBT를 사용할 수 없도록 관리하는 효과가 기대되나(12), DBT 이외에 MBT 및 TBT에 대하여는 별도의 규정이 없는 실정이다.

부틸주석화합물의 분석방법으로는 주로 원자흡수분광기(atomic absorption spectrophotometer, AAS), 불꽃광도검출기(flame photometric detector, FPD) 또는 질량분석기(mass spectrophotometer, MS) 등을 검출기로 사용하는 기체크로마토그래피(gas chromatography, GC) 방법이 보고되고 있으며(13,14), 주로 수질이나 토양과 같은 환경시료에 대한 연구가 대부분을 차지하고 있다. 그러나 식품용 합성수지제 기구 및 용기·포장 중 부틸주석화합물 분석에 관한 연구는 보고된 바가 극히 적은 실정이므로 본 연구에서는 ethylation 유도체화 후 GC/MS를 이용하여 선택이온을 검

\*Corresponding author: Young-Ja Lee, Food Packaging Team, Korea Food and Drug Administration, #194, Tongil-no, Eunpyung-gu, Seoul, 122-704, Korea

Tel: 82-2-380-1695

Fax: 82-2-358-0525

E-mail: snoopy7@kfda.go.kr

Received March 31, 2007; accepted October 31, 2007

출(selected ion monitoring, SIM)하는 분석방법을 이용함으로써 DBT뿐만 아니라 현재 기준·규격이 설정되어 있지 않은 MBT 및 TBT까지도 동시분석하여 국내 유통되는 PVC제 랩 및 가스 컷 중 부틸주석화합물 전반에 대한 잔류실태를 파악하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 표준품 및 시약

본 연구에서는 mono-*n*-butyltin trichloride(MBTCl<sub>3</sub>, >95%, CAS. 1118-46-3, Aldrich, Milwaukee, WI, USA), di-*n*-butyltin dichloride(DBTCl<sub>2</sub>, >98%, CAS. 683-18-1, Merck, Hohenbrunn, Germany) 및 tri-*n*-butyltin chloride(TBTCl, >96%, CAS. 1461-22-9, Aldrich)를 표준품으로 각각 구입하여 사용하였으며, 내부표준물질로는 triphenyltin chloride(TPhTCl, >95%, CAS. 639-58-7, Aldrich)를 구입하여 사용하였다.

유도체화 반응시약으로는 sodium tetraethylborate(>97%, CAS. 15523-24-7, Aldrich)를 사용하였고, 그밖에 추출 및 전처리에 사용한 용매는 HPLC grade를 구입하여 별도의 정제없이 사용하였으며, 증류수는 Millipore 사의 Milli Q 초순수 제조장치로 조제한 3차 증류수를 사용하였다.

### 시료

국내 유통 중인 PVC제 랩 3종과 잼류, 소스류, 음료류 등 병제품 중 뚜껑에 사용된 PVC제 가스켓 26종을 대형 할인마트 등에서 구입하여 시료로 사용하였다.

또한 PVC 수지(LG Chem., Seoul, Korea)를 이용하여 다음과 같이 시트를 제조하였다. 추출용매 선정시험을 위하여 acetone에 녹인 DBTCl<sub>2</sub> 용액을 PVC 수지에 최종 시트 1 kg 당 50 mg의 DBTCl<sub>2</sub>이 함유되도록 혼합, 건조시킨 후, 여기에 부틸주석계 이외의 안정제 및 활제 등 첨가제를 혼합하여 제조하였다.

### 내부표준용액의 조제

TPhTCl 100 mg을 정밀히 달아 100 mL 용량플라스크에 취하여 acetone에 녹인 후, 여기에 염산 1-2방울 및 acetone을 가하여 100 mL로 한 액을 내부표준원액으로 하였다. 이 액 5 mL를 취하여 *n*-hexane을 가하고, 염산 1-2방울을 가한 후, *n*-hexane으로 20 mL로 한 액을 내부표준용액으로 하였다(250 µg/mL).

### 표준용액의 조제

MBTCl<sub>3</sub>, DBTCl<sub>2</sub> 및 TBTCl 표준품 약 100 mg씩을 정밀히 달아 100 mL 용량플라스크에 각각 취하여 acetone에 녹이고 염산 1-2방울 및 acetone을 가하여 100 mL로 한 액을 표준원액으로 하였다. 이 액 0.5 mL씩을 100 mL 용량플라스크에 취하여 *n*-hexane을 가하고, 염산 1-2방울 및 *n*-hexane을 가하여 100 mL로 한 액을 혼합표준용액으로 하였다.

### 유도체화 반응 시약의 조제

Sodium tetraethylborate 1 g을 물에 녹여 50 mL로 한 액을 유도체화 반응 시약으로 사용할 때마다 조제하였다.

### 초산·초산나트륨원액의 조제

Acetic acid 12 g을 물에 녹여 100 mL로 한 액과, sodium acetate 16.4 g을 물에 녹여 100 mL로 한 액을 3:7(v/v)의 비율로 혼합하여 조제하였다.

### 시료의 추출

**추출용매 선정:** 미리 제조한 PVC 시트를 세절하여 0.5 g씩 6개의 마개가 달린 유리제 플라스크에 취한 후, 0:10, 2:8, 4:6, 6:4, 8:2, 10:0의 부피비로 혼합한 acetone:*n*-hexane 혼합 용액 20 mL 및 염산 1-2방울을 가하여 때때로 흔들어 주면서 40°C에서 하룻밤 방치하였다. 식힌 후, 이를 여과하고 여액 및 세액을 합하여 감압·농축한 후 잔류물을 *n*-hexane을 이용하여 25 mL 용량플라스크에 옮겼다. 여기에 내부표준용액 100 µL를 첨가하고, *n*-hexane을 가하여 최종 25 mL로 한 액을 시험용액으로 하였다. 별도로 염산 1-2방울을 가하지 않고 동일하게 처리한 시험용액을 조제하여 염산 1-2방울을 가하여 추출한 시험용액에 대한 결과와 비교하였다.

**추출:** 시료를 세절하여 0.5 g을 마개가 달린 삼각플라스크에 취하였다. 여기에 acetone:*n*-hexane 혼합액(3:7) 20 mL 및 염산 1-2방울을 가하여 때때로 흔들어주면서 40°C에서 하룻밤 방치하였다. 식힌 후 이를 여과하고 여액 및 세액을 합하여 감압·농축한 후 잔류물을 *n*-hexane을 이용하여 25 mL 용량플라스크에 옮겼다. 여기에 내부표준용액 100 µL를 첨가하고, *n*-hexane을 가하여 최종 25 mL로 한 액을 시험용액으로 하였다.

### 유도체화

표준용액 및 시험용액 각 2 mL씩을 10 mL 마개가 달린 유리제 바이알에 취하고 초산·초산나트륨원액 5 mL 및 sodium tetraethylborate 용액 1 mL를 가한 후, 즉시 밀봉하고 10분 간 격렬히 흔들어 주었다. 이를 실온에서 1시간 방치한 후 *n*-hexane층을 취하여 GC/MS로 분석하였다.

### 기기분석 조건

기기분석은 GC HP5890과 MS HP5973 모델의 장비(Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)를 이용하였으며, 모든 조작 조건을 Table 1에 요약하였다.

### 검량선의 작성

혼합표준용액을 *n*-hexane으로 적절히 희석한 후 내부표준용액 100 µL를 첨가하고 다시 *n*-hexane을 가하여 최종 25 mL로 함으로써, DBTCl<sub>2</sub>를 기준으로 0.02-3.13 µg/mL 사이의 6개 농도의 용

Table 1. GC/MS analytical conditions

Analytical Conditions	
GC Part	
Column	HP 1701 (30 m×0.25 mm×0.25 µm)
Oven Temp.	70°C (2 min) → 10°C/min → 280°C (10 min)
Carrier Gas	He
Flow Rate	1.0 mL/min
Inlet Temp.	240°C
Injection Vol.	1 µL
Det. Temp.	280°C
MS Part	
Ionization energy	70 eV
Source Temp.	230°C
Interface Temp.	150°C
Monitoring ions	TIC: <i>m/z</i> = 50-500 SIM: <i>m/z</i> = 235, 263, 291, 351

액을 만들고 이들을 앞의 유도체화 방법에 따라 ethylation한 후 Table 1의 조건으로 분석하여 얻어진 GC/MS-SIM 크로마토그램으로부터 내부표준물질 TPhEt (triphenyl-ethyltin, TPhEt)의 피크면적과 각 MBT 유도체(mono-*n*-butyl-triethyltin, MBEt), DBT 유도체(di-*n*-butyl-diethyltin, DBEt) 및 TBT 유도체(tri-*n*-butyl-ethyltin, TBEt)의 피크면적의 비를 해당 농도에 대하여 plot 함으로써 검량선을 작성하였다.

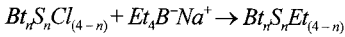
**회수율 측정**

미리 MBT, DBT 및 TBT가 검출되지 않음을 확인한 시료 3건을 선정하여, 이를 세절하여 각각 0.5 g씩 마개가 달린 삼각플라스크에 취하였다. 여기에 *n*-hexane을 이용하여 10배 희석한 MBT, DBT 및 TBT 표준원액 250 µL씩을 가하여, 이하 시료의 추출 과정과 동일하게 처리 후 GC/MS-SIM 분석하였다. MBT, DBT 및 TBT 각각에 대한 분석결과를 첨가량과 비교하여 회수율을 산출하였다.

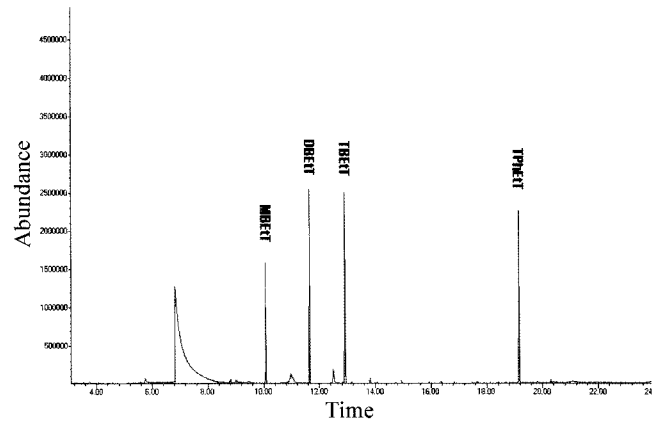
**결과 및 고찰**

**크로마토그램**

본 연구에서 이용한 유도체화 반응기구는 다음과 같다.



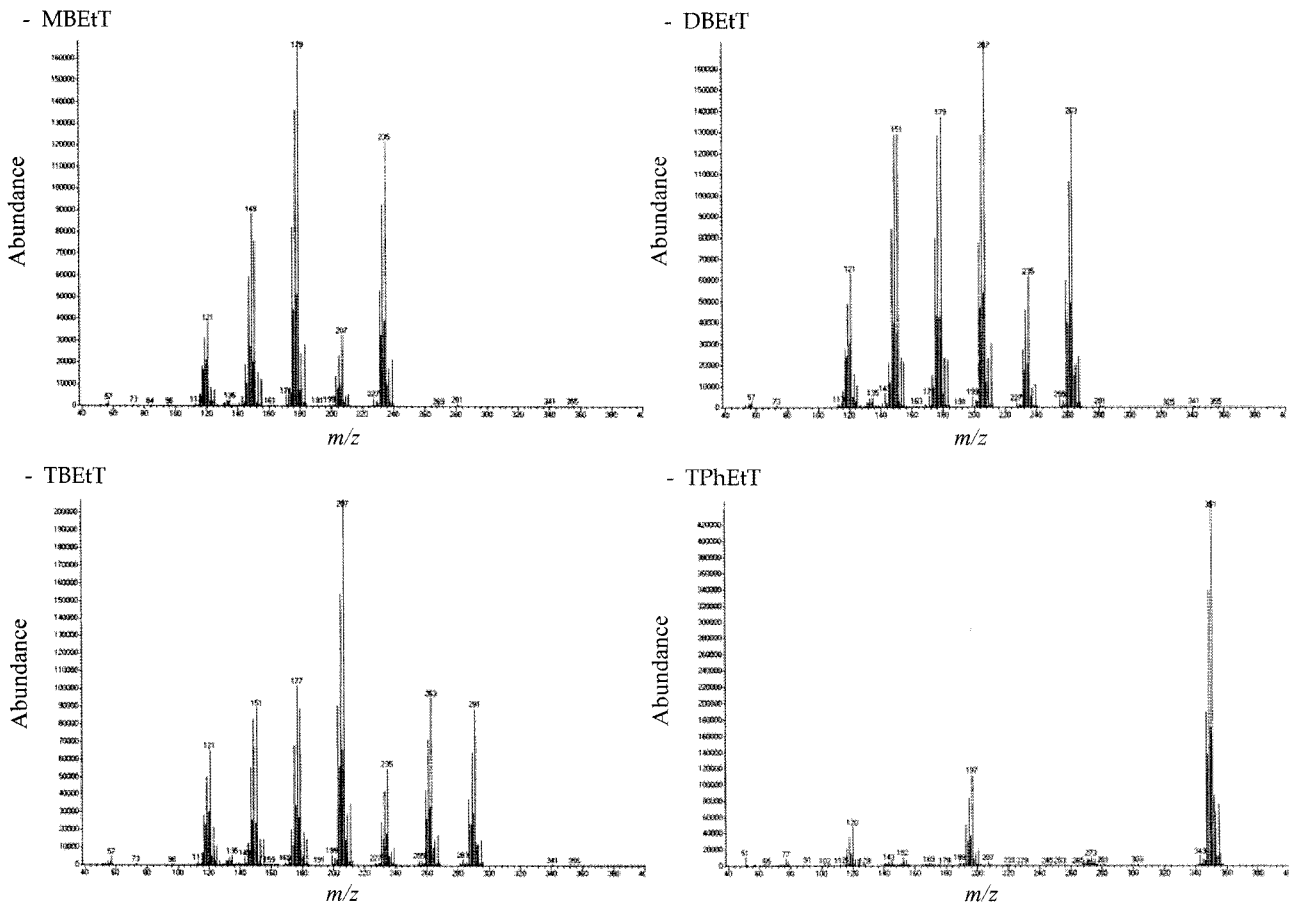
일반적으로 금속염은 강한 극성을 가지므로 GC 분석에 어려움이 있다. 그러나 최근 연구에 의하면 유기금속화합물은 산성의



**Fig. 1. Total ion chromatogram of a standard mixture containing MBT, DBT, TBT and TPhT(IS) after ethylation with sodium tetraethylborate.**

조건에서 alkylborate와 쉽게 반응되는 것으로 알려져 있다(14,15). 따라서 본 연구에서는 이러한 유도체화 과정을 이용하여 부틸주석화합물의 염소기 위치에 ethyl기를 도입함으로써 극성을 감소시켜 GC 분석이 용이하도록 하였다.

**Total Ion Chromatogram(TIC):** Fig. 1은 유도체화한 혼합표준 용액을 GC/MS scan 모드로 분석한 크로마토그램을 나타내었다. Fig. 1에서 볼 수 있는 바와 같이 분석하고자 하는 각각의 유도



**Fig. 2. Mass spectra of the ethylated MBT, DBT, TBT and TPhT(IS).**

Table 2. 6-Points calibration results for MBT, DBT and TBT

	MBT	DBT	TBT
Concentration range ( $\mu\text{g/mL}$ )	0.02 - 3.07	0.02 - 3.11	0.02 - 3.13
Calibration equation	$y = 0.6745x - 0.0348$	$y = 0.6806x - 0.0187$	$y = 0.7843x - 0.0304$
Correlation coefficient ( $R^2$ )	0.9992	0.9997	0.9996

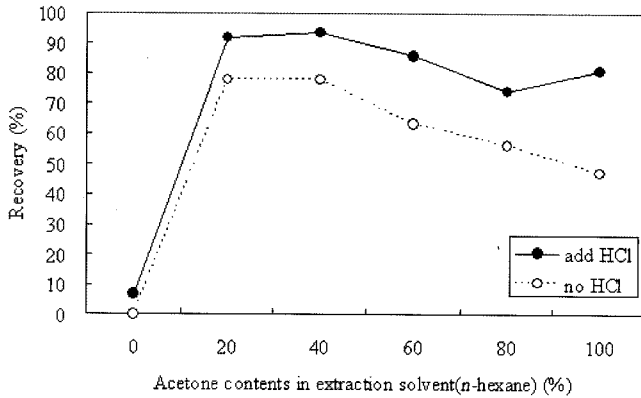


Fig. 3. Extraction efficiency of DBT according to the acetone:n-hexane composition of extraction solvent.

체에 대하여 좋은 분리도를 얻을 수 있었으며, 각 피크에 대한 MS spectrum을 문헌에 보고된 결과와 비교함으로써 각 성분을 확인할 수 있었다(15). 이로써 본 연구에서 분석하고자 하는 부틸주석화합물들은 모두 효과적으로 ethylation됨을 확인할 수 있었다. 얻어진 모든 MS spectrum은 Fig. 2에 나타내었다.

**SIM:** 보다 감도가 우수한 미량분석을 위하여 Fig. 2에서 얻어진 각 성분의 MS spectrum으로부터 intensity와 분자량이 커서 선택성이 우수한 이온을 선택하여 GC/MS-SIM 분석을 실시하였다. 각 성분에 대한 선택이온으로는 MBET에 대하여는  $m/z = 235$ , DBET에 대하여는  $m/z = 263$ , TBT에 대하여는  $m/z = 291$  그리고 TPhET에 대하여는  $m/z = 351$ 를 선택하였다. Fig. 4(A)에 혼합 표준용액을 분석하여 얻은 대표적인 크로마토그램을 나타내었다. Fig. 4A에서 볼 수 있듯이 양호한 크로마토그램을 얻을 수 있었다.

#### 검출한계 및 정량한계

얻어진 GC/MS-SIM 크로마토그램으로부터 각 분석물질 주변 피크의 signal과 noise(S/N)비 3에 해당하는 농도를 각각의 검출한계로 하였으며, S/N비 10에 해당하는 각각의 농도를 정량한계로 결정하였다. 그 결과 본 연구에서 분석한 부틸주석화합물 모두에 대하여 검출한계는  $0.005 \mu\text{g/mL}$ , 정량한계는  $0.015 \mu\text{g/mL}$ 였으며, 이를 전처리 방법을 고려하여 시료 중으로 환산하면 각각  $0.25 \text{ mg/kg}$  및  $0.75 \text{ mg/kg}$ 이었다.

#### 직선성

MBTCl<sub>2</sub>, DBTCl<sub>2</sub>, TBTCl 각각에 대하여 작성한 검량선 및 파라미터들을 Table 2에 요약하였다. Table 2에서 볼 수 있는 바와 같이 세 가지 부틸주석 화합물 모두  $0.02\text{-}3.13 \mu\text{g/mL}$ 의 농도범위에서  $R^2$ 값이 0.999 이상으로 우수한 직선성을 나타냄을 알 수 있었다.

Table 3. Recovery test results of MBT, DBT and TBT

	Target (mg/kg)	Found (mg/kg)	Mean Recovery (%)
MBT	51.1	$47.4 \pm 1.7^{(1)}$	92.8
DBT	50.1	$48.5 \pm 2.1$	96.8
TBT	50.5	$48.6 \pm 1.8$	96.2

<sup>1)</sup>n = 3

Table 4. The levels of butyltin compounds in commercial pvc gaskets and wraps

Classification	No. of Samples	Butyltin levels in samples (mg/kg)			
		MBT	DBT	TBT	
Gasket	Imported	7	N.D.1)	N.D.	N.D.
	Domestic	19	N.D.	N.D.	N.D.
Wrap	Domestic	3	N.D.	N.D.	N.D.

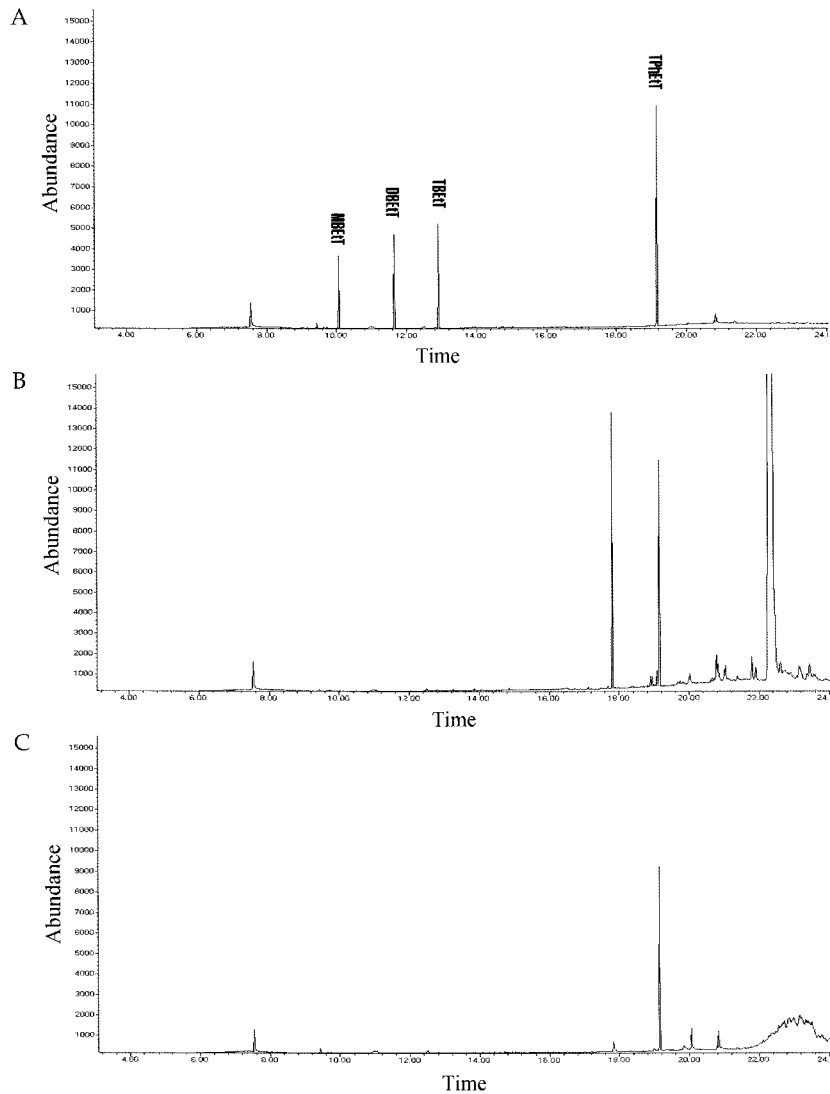
<sup>1)</sup>N.D.: not detected ( $<0.25 \text{ mg/kg}$ )

#### 추출용매 선정

PVC는 고분자 주쇄에 염소를 함유하므로 극성 고분자로 분류되며 따라서 acetone을 추출용매로 사용할 경우 PVC 재질을 일정정도 팽윤시켜 줌으로써 침가된 부틸주석화합물을 효과적으로 추출할 수 있을 것으로 기대된다. 그러나 acetone만으로 시료를 추출할 경우 함께 용출되어 나오는 저분자량체 올리고머들이 분석을 방해할 수 있으므로 비극성 용매인 n-hexane을 첨가하여 acetone과 n-hexane의 조성에 따른 부틸주석 화합물의 추출 거동을 관찰함으로써 최적의 추출 용매 및 조건을 선정하였다. 최적의 추출 조건을 구하기 위하여 조성을 달리한 acetone과 n-hexane 혼합액을 추출용매로 사용하여 미리 제조한 PVC 시트를 전처리한 후 각각의 추출 거동을 비교한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 또한 부틸주석 화합물들은 일반적으로 산성 조건에서 안정한 것으로 알려져 있으므로 같은 추출용매 조성에서 추출용매에 염산 1-2방울을 첨가하여 추출한 경우와 그렇지 않은 경우도 함께 비교하였다. PVC 시트 제조시 열에 의하여 DBT가 손실될 수 있음을 감안하여, Fig. 3으로부터 추출용매로 염산 1-2방울을 가한 20-40%의 acetone을 함유하는 n-hexane 용액이 가장 좋은 추출용매인 것으로 사료되었다. 따라서 본 연구에서는 염산 1-2방울을 가한 acetone : n-hexane(3 : 7) 용액을 추출용매로 선정하였다.

#### 회수율

Table 3에는 MBT, DBT 및 TBT 각각에 대한 회수율 측정결과를 나타내었다. Table 3에서 볼 수 있는 바와 같이 모든 부틸주석화합물에 대하여 90% 이상의 만족할 만한 회수율을 확인할 수 있었다.



**Fig. 4. Representative ion chromatograms of the standard mixture (A) and sample extracts (B: for wrap, C: for gasket) after ethylation with sodium tetraethylborate, selectively monitored at  $m/z$  235, 263, 291 and 351 in SIM mode.**

**시료분석결과**

Fig. 4에는 유통 중인 PVC제 병마개 가스킷과 랩에 대한 분석 결과 얻어진 대표적인 GC/MS-SIM 크로마토그램을 나타내었다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 GC/MS-SIM 크로마토그램의 경우 특정이온만을 선택적으로 검출하므로 분석을 저해하는 방해 피크는 관찰되지 않았다. Table 4에는 본 연구에서 분석한 모든 시료에 대한 분석결과를 요약하였다. Table 4에서 볼 수 있듯이 모든 시료에서 DBT를 포함하여 부틸주석화합물은 검출한계 이하였다.

따라서 부틸주석화합물은 식품용 PVC제 랩 및 병마개 가스킷 제조시 사용되지 않고 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로부터 합성수지계 중 PVC 재질은 식품과 접촉하는 용도로써 대부분 랩 및 병마개 가스킷에 사용되고 있음을 고려할 때 부틸주석 화합물과 관련하여는 현재 유통 중인 기구 및 용기포장은 안전한 것으로 평가할 수 있었다.

**요 약**

국내 유통되는 PVC제 랩 3건 및 병마개 가스킷 26종에 대한 부틸주석화합물의 재질 중 잔류량을 조사하였다. Mono-*n*-butyl-

tin(MBT), di-*n*-butyltin(DBT) 및 tri-*n*-butyltin(TBT)에 대하여 sodium tetraethylborate로 ethylation 유도체화 후 GC/MS-SIM으로 분석하였다. 분석법 검증결과 본 연구에서 사용한 분석방법의 검출한계는 0.005 µg/mL였으며, 0.02-3.13 µg/mL의 농도범위에서 R<sup>2</sup> 값이 0.999 이상의 직선성, 90% 이상의 회수율을 확인할 수 있었다. 총 29건의 시료에 대하여 분석한 결과 모든 시료에서 부틸주석 화합물은 검출되지 않았다.

**문 헌**

1. Blunden SJ, Hobbs LA, Smith PJ. Environmental Chemistry. The Royal Society of Chemistry, London, UK. pp. 49-77 (1984)
2. Champ MA, Seligman PF. Organotin-Environmental Fate and Effects. Chapman & Hall, London, UK. pp. 1-25 (1996)
3. Mercier A, Pelletier E, Hamel JF. Metabolism and toxic effects of butyltin compounds in starfish. Aquat. Toxicol. 28: 259-273 (1994)
4. Stewart C, De Mora SJ. A review of the degradation of tri(*n*-butyl)tin in the marine environment. Environ. Technol. 11: 565-570 (1990)
5. Ema M, Harazono A. Developmental and reproductive toxicity of tributyltin and its metabolite, dibutyltin, in rats. Congenit. Anom.

- 40: 108-120 (2000)
6. Ema M, Harazono A. Adverse effects of dibutyltin dichloride on initiation and maintenance of rat pregnancy. *Reprod. Toxicol.* 14: 451-456 (2000)
  7. Ema M, Itami T, Kawasaki H. Teratogenicity of di-*n*-butyltin dichloride in rats. *Toxicol. Lett.* 58: 347-356 (1991)
  8. Quevauviller P, Bruchet A, Donard OFX. Leaching of organotin compounds from poly(vinyl chloride)(PVC) materials. *Appl. Organomet. Chem.* 5: 125-129 (1991)
  9. Maguire RJ. Aquatic environmental aspects of non-pesticidal organotin compounds. *Water Pollut. Res. J. Can.* 26: 243-360 (1991)
  10. WHO. Tin and organotin compounds. *Environmental Health Criteria* 15. World Health Organization, Geneva, Switzerland (1980)
  11. KFDA. Food Code. Korea Food and Drug Administration, Seoul, Korea. pp. 529-530 (2005)
  12. The Pharmaceutical Society of Japan. *Methods of Analysis in Health Science*. Kanahara and Co., Ltd., Tokyo, Japan. pp. 597-599 (2005)
  13. Jiang GB, Liu JY. Determination of butyltin compounds in aqueous samples by gas chromatography with flame photometric detector and headspace solid phase microextraction after *in-situ* hydride derivatization. *Anal. Sci.* 16: 585-588 (2000)
  14. Ko MMC, Bradley GC, Neller AH, Broom MJ. Tributyltin contamination of marine sediments of Hong Kong. *Mar. Pollut. Bull.* 31: 249-253 (1995)
  15. Won YI, Jung PG, Cung MY, Kim BJ, Yim YH, So HY, Kim YS. Application of a gas chromatography/mass spectrometric method for the determination of butyltin compounds in sediment. *Bull. Korea Chem. Soc.* 25: 1508-1512 (2004)