

HS-SPME법을 이용한 한국 서남해 연안 해역에서의 방오제 분포 특성

Distribution of Antifouling Agent Using Headspace Solid Phase Microextraction(HS-SPME) Method in Southwestern Coast of Korea

한상국*

* 목포해양대학교 해양시스템공학부

Sang-Kuk Han*

* The Faculty of Ocean System Engineering, Mokpo National Maritime University, Mokpo, 530-729, Korea

요 약 : HS-SPME법을 이용하여 한국 서남해 연안해역에서 Sea-nine 211, Irgarol 1051, Diuron과 같은 방오제의 분포 특성을 검토하였다. 반감기가 짧은 Sea-nine 211은 모든 시료채취지점 및 지역의 해수와 퇴적물에서 아주 낮은 농도 또는 검출한계 이하로 분포하였다. Irgarol 1051은 해수 및 퇴적물에서의 최고 농도가 각각 6.98 µg/L, 28.50 ng/g-dry wt로 검출되었으며, 지역별 분포 특성은 나타나지 않았다. 반감기가 가장 길고 생물 농축성이 강한 Diuron은 모든 시료채취 지점에서 Sea-nine 211과 Irgarol 1051보다 높은 농도로 분포하였으며, Mo7(목포)의 퇴적물에서 최고농도(3882.22 ng/g-dry wt)로 분석되었다. Irgarol 1051과 Diuron은 조선산업단지 및 선박정박지가 위치하고 있는 지점에서 높은 농도로 분포하는 것으로 나타났다. 또한 퇴적물에서의 방오제 분포는 내만에서 외만으로 그 농도가 낮아졌다. 이러한 결과로부터 방오제는 내만에 위치하고 있는 항구나 조선산업단지로부터 오염될 가능성이 높을 것으로 판단된다.

핵심용어 : 방오제, Diuron, Irgarol 1051, Sea-nine 211, GC-MSD

Abstract : We study on the distribution characteristics of antifouling agents such as Sea-nine 211, Irgarol 1051, Diuron using HS-SPME method in southwestern coast of Korea. Short half-life of Sea-nine 211 was distributed in very low concentrations and/or below detection limits in all of the sampling points, both water and sediments samples. Irgarol 1051 was detected to have the highest concentration respectively 6.98 µg/L, 28.50 ng/g-dry wt in the seawater and sediments, and regional distribution characteristics did not appeared. Strong bioaccumulation and long half-life of Diuron was distributed higher concentration than in all sampling point and was analyzed to have the highest concentration(3882.22 ng/g-dry wt) Mo7(Mokpo)'s sediment. Irgarol 1051 and Diuron distributed in the shipbuilding industry and ship marina are located just at the point to found in high concentrations. In addition, the distribution of the antifouling agent materials were lower in concentration than in inner bay to outer bay in sediments. Antifouling agent materials from these results were contaminated high potential from port and shipbuilding industry located in inner bay.

Key Words : Antifouling agent, Diuron, Irgarol 1051, Sea-nine 211, GC-MSD

1. 서론

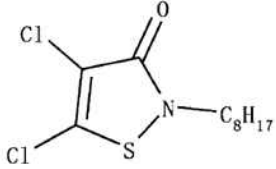
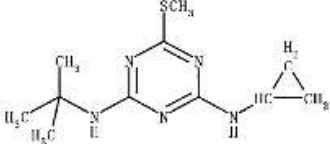
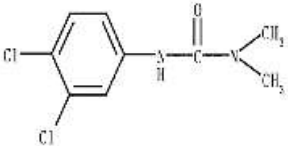
인간은 선박을 이용하여 물류를 수송함으로써 비용과 시간을 단축하고 경제적인 이득을 얻는다. 그러나 선박은 건조비용, 수리비용, 운항비용 등 많은 비용을 지출해야하고, 운항비용의 경우 연료유에 들어가는 비용이 적지 않아 전체의 저항을 줄이기 위해 선체를 유선형으로 제작하거나 적절한 방오도료를 사용하여 선체에 부착생물이 달라붙지 못하게 한다(Bennett, 1996; Senda, 2009). 유기주석화합물은 1850년대 처음 발견된 이후 1960년대에 들어 트리부틸주석이나 트리페닐주석의 방오

효과의 우수성이 알려지면서 방오페인트에 첨가되어 사용량이 급증하였다(Dubey and Roy, 2003). 그러나 유기주석화합물은 환경 중 ng/L이하의 저농도에서도 내분비계장애성(Endocrine disriptors)과 같은 악영향을 유발시키는 것으로 확인되었다(Chou and Lee, 2005). 특히, 트리부틸주석과 트리페닐주석 그리고 그들의 주요 대사체인 디부틸주석, 모노부틸주석, 모노페닐주석은 다양한 해양 생물에 치명적인 영향을 미치며(Chou and Lee, 2005; 이, 2005), 급성독성, 임포섹스, 생물농축 그리고 생식능력을 감소시킨다(신 등, 2000; 김과 박, 2001; 조, 2011).

국제해사기구(IMO) 해양환경보호위원회(MEPC)는 1999년 트리부틸주석이 포함된 방오제의 사용금지를 제안하였고, 2003년 1월 1일 이후 트리부틸주석을 주성분으로 하는 방오페인트

* 대표저자 : 정희원, skhan@mmu.ac.kr, 061-240-7313

Table 1. Physicochemical properties of Sea-nine 211, Irgarol 1051 and Diuron, chemical structure, molecular mass, solubility in water, octanol-water partition coefficients(K_{ow}) and sorption coefficient normalized to organic carbon content(K_{oc})(Shade et al., 1993; Hall et al., 1999; Field et al., 2003)

Antifouling agent	Chemical structure	Molecular mass	Water solubility (mg/L)	Log K_{ow}	Log K_{oc}	Half life (day)
Sea-nine 211		282.2	6.5	2.8	-	13.4
Irgarol 1051		253.4	7.0	4.0	3.0-3.3	201
Diuron		233.1	42.0	2.9	2.6-2.6	502-548

의 도포를 금지하고, 2008년 1월 1일 이후 이미 도포되어 있는 선박용 방오페인트를 선체로부터 완전제거하거나, 페인트가 용출되지 않도록 도막을 도포하도록 하였다(Anonymous, 2001).

한편 방오첨가제로 유기주석화합물의 사용이 금지된 이후, 유럽을 중심으로 새로운 방오도료를 개발하여 현재 10여종 이상의 새로운 방오도료를 사용하고 있다. 이러한 대체 방오제 중 Diuron(3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea), Irgarol 1051(2-methylthio-4-tert-butylamino-6-cyclopropylamino-s-triazine), Sea-nine 211(4,5-dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one) 3종이 가장 많이 사용되고 있으며, 이들 또한 해양 생물에 악영향을 미치는 것으로 나타났다(환경관리연구소, 2005). Diuron은 어류 및 성게 수정란에 대한 독성이 보고되었으며(환경관리연구소, 2005), Irgarol 1051은 환경 중에 배출되면 광분해되어 대사체 M1(2-methylthio-4-tert-butylamino-6-amino-t-triazine)을 형성하고, 이들 대사체가 갑각류, 어류, 산호, 조류에 독성을 발현시키는 것으로 나타났다(환경관리연구소, 2005). Sea-nine 211은 해조류, 따개비류, 홍합이나 굴 유생, 성게 등에 독성이 있는 것으로 보고되었다(환경관리연구소, 2005).

환경매체로부터 방오제를 분석하기 위한 전처리법으로는 액상-액상 추출법(Liquid-Liquid Extraction, LLE)(Tolosa and Readman, 1996; Liu et al., 1999), 고체상추출법(Solid-Phase Extraction, SPE)(Liu et al., 1999; Martínez et al., 2000; Voulvoulis et al., 1999) 그리고 고체상미량추출법(Solid-Phase Micro-Extraction, SPME)(Eisert and Pawliszyn, 1997; Lambropoulou et al., 2002; Lambropoulou et al., 2003) 등이

널리 활용되고 있다. LLE는 특별한 추출장치 없이 간단하게 추출할 수 있지만, 전처리 시간이 비교적 길고, 유기용매의 사용으로 인해 환경에 유해하며, 유기용매의 처리 비용이 많이 든다는 단점이 있다. SPE는 LLE보다 용매의 사용이 적고, 시료를 동시에 20개 정도까지 추출할 수 있는 장점이 있지만 사용되는 장비나 카트리지가 비싸다는 단점이 있다.

SPME는 흡수나 흡착용 고분자를 입힌 Fiber에 시료를 흡착시켜 추출과 농축을 하고 Fiber를 GC의 Injector에 노출시켜 열 혹은 유기용매에 의해 탈착시킨다. LLE, SPE법은 분석물의 전량 추출기법이고 SPME는 분배계수에 의한 평형분배기법이라는 점에서 기본원리가 다르다(Pawliszyn, 2000). SPME는 시료의 전처리과정이 간단하거나 생략할 수 있으며, 추출과 농축이 동시에 이루어지게 되어 방해물질의 영향이 적고 시료의 오염을 방지 할 수 있어 환경시료로부터 생체시료까지 다양한 시료분석에 이용되고 있다(Lambropoulou et al., 2007). 또한 헤드스페이스(Head Space, HS)방법으로 기체상태의 흡착을 유도하거나, 액상시료에 Fiber를 직접 담구는 방법(Immersion)으로 분석대상 물질의 흡착을 유도할 수 있지만, Immersion 방법보다 HS 방법과 연계할 때 분석효율이 더 높은 것으로 나타났다(Llompарт et al., 1998).

따라서 본 연구에서는 선박의 건조, 수리, 수송 등의 다양한 선박활동이 증가하고 있는 서남해 연안지역 중 새로운 방오제의 노출가능성이 높은 지역을 선정하여 HS-SPME법을 이용한 GC-MSD 방법으로 해수 및 퇴적물에서의 새로운 방오제 노출농도 및 그들의 분포 특성을 조사하였다.

Table 2. Location and classification of the sampling sites

Site	Latitude	Longitude	Classification	
Mokpo (Mo)	Mo1	34°44'09.42"	126°22'09.91"	Heavy industries
	Mo2	34°44'32.91"	126°21'41.20"	Heavy industries
	Mo3	34°45'26.74"	126°20'52.96"	General tidal flat
	Mo4	34°45'42.17"	126°23'20.52"	Industrial complex
	Mo5	34°46'45.97"	126°25'38.37"	Industrial complex
	Mo6	34°47'03.22"	126°21'06.45"	General tidal flat
	Mo7	34°48'25.86"	126°21'33.06"	Fishery harbor
	Mo8	34°49'25.52"	126°22'27.61"	Small shipyard
Gunsan (Gu)	Gu1	36°00'17.32"	126°41'10.55"	Small wharf
	Gu2	36°00'11.75"	126°40'02.90"	General tidal flat
	Gu3	35°58'48.58"	126°37'29.14"	Small wharf
	Gu4	35°58'44.09"	126°35'33.66"	Trading port
	Gu5	35°58'41.82"	126°35'33.07"	Trading port
	Gu6	35°58'26.25"	126°31'18.50"	General tidal flat
	Gu7	35°59'02.83"	126°39'54.94"	Small shipyard
	Gu8	35°59'11.63"	126°41'28.60"	Small shipyard
Goheung (Go)	Go1	34°33'29.48"	127°06'41.25"	General tidal flat
	Go2	34°32'43.85"	127°06'29.03"	General tidal flat
	Go3	34°30'08.17"	127°07'55.54"	General tidal flat
	Go4	34°30'04.69"	127°08'21.78"	General tidal flat
	Go5	34°31'00.34"	127°09'23.94"	General tidal flat
	Go6	34°31'02.19"	127°10'10.32"	General tidal flat

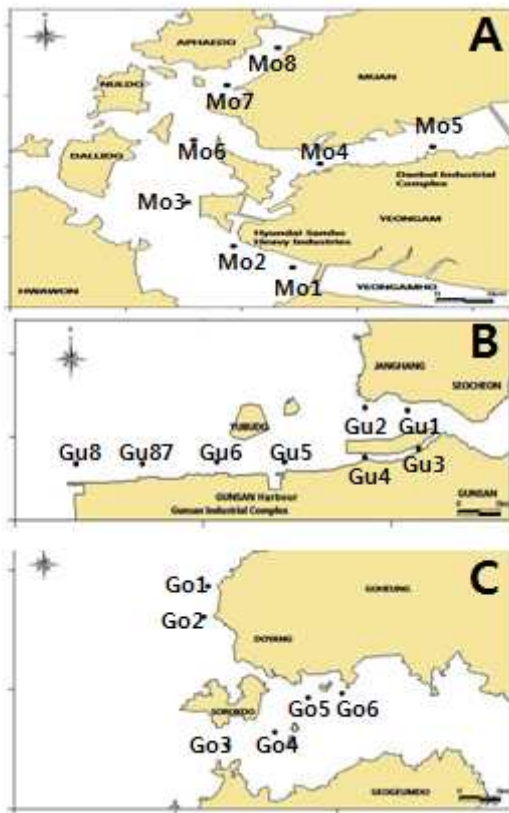


Fig. 1. Sampling sites at the southwestern coast of Korea(A: Mokpo, B: Gunsan, C: Goheung).

2. 재료 및 방법

2.1 시약 및 기구

본 연구에서 사용된 표준물질 Diuron과 Irgarol 1051은 각각 AccuStandard(USA)와 Riedel-de Haën(Germany)에서 구입하였고, Sea-nine 211은 Rohm & Haas(Korea)에서 제공받아 사용하였다. 실험에 사용된 유기용매는 J.T.Baker사(USA)의 HPLC grade용 이었다. 각 물질의 Stock standard solution은 각각 물질을 10mg/100mL이 되도록 메탄올에 녹여 사용하였으며, Working standard solution은 Stock solution을 3차 증류수로 희석배수에 맞게 희석하여 사용하였다. Stock solution과 Working solution은 4°C의 암소에 보관하였다. Table 1에 각 물질의 물리화학적 특성을 나타내었다.

SPME holder와 Fiber는 Supelco(USA)에서 구입하였으며, Fiber는 Polydimethylsiloxane/divinylbenzene(PDMS-DVB, 65 μm)을 사용하였다. Fiber는 실험에 사용하기 전 Injector(240°C)에 3시간동안 노출시켜 분석 시 Data의 Baseline을 높게 하거나 Ghost peak를 일으키는 오염물질의 영향을 제거하였다(Lambropoulou et al., 2002).

2.2 연구지역 및 시료채취

서남해 연안에서 Diuron, Irgarol 1051, Sea-nine 211의 지역적 농도 분포 특성을 파악하기 위하여 조선소와 선박수리소, 선박 이동양이 많은 목포와 군산, 그리고 소형선박의 활동이 많은 고흥을 연구지역으로 선정하였다. Sampling site는

Table 2와 Fig. 1에 나타내었다. 모든 지점에서의 시료는 2011년 3월에 채취하였다. 해수시료는 Van-Don water sampler를 이용하여 표층으로부터 수심 1 m이내에서 채취하였으며, 퇴적물시료는 중력식 채니기로 채취하여 방오제의 농도 분포를 조사하였다. 획득한 시료는 채취 후 분석 전까지 -20 °C에서 냉동보관 하였다.

2.3 해수시료 분석

해수시료 40 mL를 Vial에 취하고 염석효과를 위하여 (Lambropoulou et al., 2002) Na₂SO₄를 25%(w/w)추가하고, 테플론 재질의 Septum형 캡으로 Vial을 밀봉하였다. 교반속도를 400 rpm으로 고정하고, 80 °C에서 45분 동안 Fiber를 노출시켜 흡착시킨 후, GC의 Injector에 2분 동안 탈착시켜

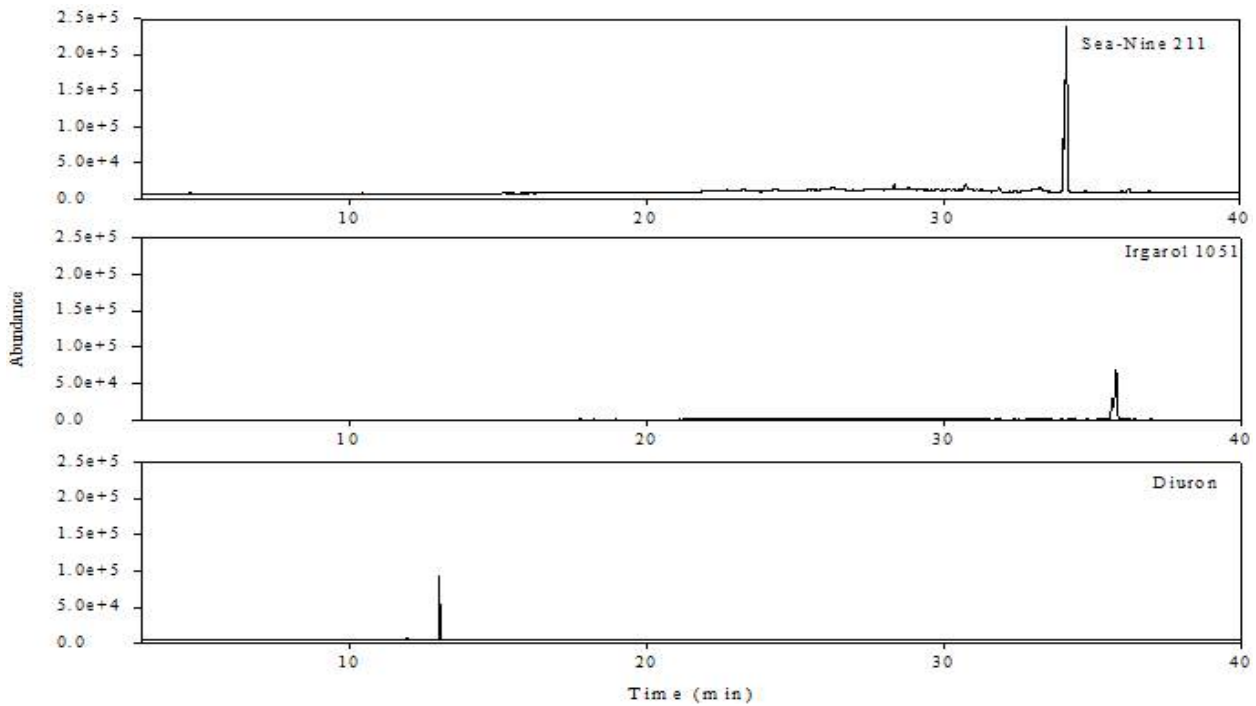


Fig. 2. GC-MSD chromatograms of antifouling agents.

Table 3. GC-MSD operating conditions for analysis of antifouling agents

	Gas chromatograph	Gas chromatograph
Compound	- Irgarol 1051, Sea-nine 211	- Diuron
Column	- DB-5MS (5% biphenyl 95% dimethylsiloxane coated) - Length 30 m, 0.25 mm I.D. - Film thickness 0.25 μm	- DB-5MS (5% biphenyl 95% dimethylsiloxane coated) - Length 30 m, 0.25 mm I.D. - Film thickness 0.25 μm
Carrier gas	- He 1.0 mL/min	- He 1.0 mL/min
Injection mode	- Splitless	- Splitless
Injection temp	- 240 °C	- 230 °C
Ion source temp	- 240 °C	- 200 °C
Interface temp	- 290 °C	- 230 °C
Oven temp	- 55 °C (Hold : 0.5 min) - Rate 1 (5 °C/min, 200 °C) - Rate 2 (1 °C/min, 210 °C) - 210 °C (Hold : 2 min) - Rate 3 (20 °C/min) - Final temp : 270 °C	- 70 °C (Hold : 1 min) - rate 1 (10 °C/min, 180 °C) - rate 2 (20 °C/min, 220 °C) - 220 °C (Hold : 0 min)
Running time	- 40 min	- 17 min
Detector	- MSD	- MSD

GC-MSD(Shimazu, model GC 17A, QP-5050 A)로 분석하였다(Lambropoulou et al., 2003).

2.4 퇴적물시료 전처리 및 분석

50 mL 원심튜브에 퇴적물시료 5g과 아세톤 5mL(1:1 ratio)을 넣고, 30분 동안 초음파 추출 후, 튜브를 원심분리기에 넣고 4000 rpm으로 5분 동안 원심분리하였다. 상등액을 취하고 질소가스를 이용하여 0.5 mL까지 농축하고 아세톤의 양이 5%가 되도록 증류수에 희석하였다. HCl을 가하여 pH 4.0로 조절한 후 해수시료와 동일한 방법으로 HS-SPME법을 이용하여 GC-MSD(Shimazu, model GC 17A, QP-5050 A)로 분석하였다(Lambropoulou et al., 2003). 해수 및 퇴적물 시료 분석을 위한 GC-MSD 조건은 Table 3에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 신방오제의 GC-MSD 스펙트럼

검출방법은 Selected Ion Monitoring(SIM) mode로 하였으며 각 신방오제의 선택이온은 Sea-nine 211 169, 182, 246, Irgarol 1051 182, 238, 253, 그리고 Diuron 72, 232, 187로 나타났다(Table 4). 이러한 선택이온들은 하나의 Peak에 대하여 Retention Time(RT)과 선택이온을 선정하여 Ion ratio로 정성하는 방법으로 이온세기가 가장 좋고 표준물질의 것과 RT값이 ±0.5이내의 것을 선택한 것이다. Fig. 2에 신방오제의 크로마토그램과 RT를 나타내었다. Sea-nine 211의 RT는 34.2분, Irgarol 1051는 35분, 그리고 Diuron은 13분이었다.

Table 4. Selected Ions by GC-MSD

Compound	Selected ions(m/z)
Diuron	72, 232, 187
Irgarol 1051	182, 238, 253
Sea-nine 211	169, 182, 246

3.2 검출한계 및 회수율

본 실험에서의 검출한계는 Sea-nine 211, Irgarol 1051, Diuron 모두 0.01 µg/L, 0.5 ng/g-dry wt이었다. 또한 각 물질의 회수율은 해수에서 74~95%(상대표준편차 : 6~13%), 퇴적물에서 88~98%(상대표준편차 : 7~11%)이었다. 각 물질별로 회수율의 차이가 발생하는 것은 옥탄올-물 분배계수(K_{ow})에 의한 영향이라 판단된다. 각 물질에 대한 회수율은 Table 5에 나타내었다.

Table 5. Recovery rate of the antifouling agents in sea water and sediment samples(n=3)

	Antifouling agents	Mean recovery(%)	RSD(%)
Seawater	Sea-nine 211	94.7	6.4
	Irgarol 1051	91.0	13.4
	Diuron	74.1	6.4
Sediment	Sea-nine 211	88.3	8.1
	Irgarol 1051	98.2	11.2
	Diuron	87.7	6.7

Table 6. Concentration of Sea-nine 211 in southwestern coastal area

Site	Surface Seawater (µg/L)	Surface layer Sediment (ng/g-dry wt)
Mokpo (Mo)	Mo1	N.D
	Mo2	N.D
	Mo3	0.09
	Mo4	0.06
	Mo5	0.05
	Mo6	0.11
	Mo7	0.26
	Mo8	0.09
Gunsan (Gu)	Gu1	N.D
	Gu2	0.04
	Gu3	N.D
	Gu4	N.D
	Gu5	N.D
	Gu6	N.D
	Gu7	N.D
	Gu8	N.D
Goheung (Go)	Go1	0.37
	Go2	5.99
	Go3	0.03
	Go4	N.D
	Go5	0.12
	Go6	0.25

3.3 서남해 연안 해역 중 Sea-nine 211의 분포특성

서남해 연안 해역에서 채취한 해수와 퇴적물 중 Sea-nine 211의 노출 농도를 Table 6에 나타내었다. 표층수에서의 농도 분포 범위는 목포 N.D~0.26 µg/L, 군산 N.D~0.04 µg/L, 고흥 N.D~5.99 µg/L로 나타났다. 공(2011)은 목포 1.29 µg/L, 군산 0.58 µg/L, 그리고 고흥 2.05 µg/L의 농도로 존재한다고 발표하였다. 한편 이 등(2008a)에 의하면 군산과 목포지역의 해수에서 Sea-nine 211은 검출되지 않는 것으로 보고되었다(이 등, 2008a). 본 연구 결과와의 차이는 해수 전처리와 분석 조건에 의한 것으로 판단된다.

또한, 퇴적물에서의 농도 분포 범위는 목포에서 N.D~3.93

ng/g-dry wt, 군산에서 N.D~1.92 ng/g-dry wt, 고흥에서 N.D~1.31 ng/g-dry wt의 범위로 검출되었다. 공(2011)은 Sea-nine 211의 평균농도가 목포와 고흥에서 불검출되었고 군산에서만 0.64 ng/g-dry w의 낮은 농도로 분포한다고 발표하였다. 이러한 결과는 부산, 울산, 광양과 같은 타 지역의 퇴적물 중 농도범위와도 유사한 것으로 나타났다(박, 2008). Sea-nine 211의 환경 중 반감기는 13.4일로 다른 방오제 물질과 비교할 때 비교적 짧다(Shade et al., 1993). 따라서 Sea-nine 211의 환경매체에서의 낮은 농도 검출은 환경 중에서 그들의 짧은 반감기가 원인일 것으로 판단된다. 한편 본 연구에서는 Sea-nine 211의 시료 채취 지역별, 지점별 분포 특성은 나타나지 않았다.

Table 7. Concentration of Irgarol 1051 in southwestern coastal area

Site	Surface Seawater (µg/L)	Surface layer Sediment (ng/g-dry wt)
Mokpo (Mo)	Mo1	N.D
	Mo2	0.79
	Mo3	1.01
	Mo4	3.11
	Mo5	3.02
	Mo6	2.14
	Mo7	2.94
	Mo8	3.24
Gunsan (Gu)	Gu1	0.01
	Gu2	3.34
	Gu3	N.D
	Gu4	0.08
	Gu5	0.08
	Gu6	0.03
	Gu7	0.14
	Gu8	0.24
Goheung (Go)	Go1	6.98
	Go2	2.04
	Go3	6.22
	Go4	N.D
	Go5	3.97
	Go6	4.97

3.4 서남해 연안 해역 중 Irgarol 1051의 분포특성

Table 7에 서남해 연안 해역의 해수와 퇴적물 중 Irgarol 1051의 노출 농도를 나타내었다. 표층수에서의 농도 분포 범위는 목포 N.D~3.24 µg/L, 군산 N.D~3.34 µg/L, 고흥 N.D~6.98 µg/L의 분포를 나타내었다. Irgarol 1051의 결과 또한 Sea-nine 211의 결과와 마찬가지로 지역별, 지점별 분포 특성은 나타나지 않았다. 다만, 소형선박수리소가 위치하고 있는 Go1(고흥)에서 타 지역 및 지점에서보다 약간 높은 농도 분포를 보였다. 또한 중대형조선소가 위치하고 있는 목포의 Mo1, Mo2 지점에서보다 중소형조선소 및 선박수리소가 있는 Mo7,

Mo8 지점에서 표층수 중 Irgarol 1051의 농도가 약간 높게 검출되었다.

퇴적물에서 지점별 농도 분포 특성을 보면 내만에서 외만으로 농도가 낮게 분포하였다. 한편 박(2008)은 부산항에서 Irgarol 1051의 평균농도가 18.4 ng/g-dry wt(최고치 114.8 ng/g-dry wt), 광양항에서 1.6 ng/g-dry wt(최고치 8.5 ng/g-dry wt), 그리고 울산항에서 60.4 ng/g-dry wt(최고치 425 ng/g-dry wt)로 검출되었다고 보고하였다(박, 2008). 이 등(2008b)은 2006년도 군산항에서 채취한 퇴적물 중 Irgarol 1051의 농도 분포가 N.D~114.88 ng/g-dry wt, 목포항에서는 N.D~66.00 ng/g-dry wt이라고 발표하였다. 이 등(2009)은 2009년도 군산에서 Irgarol 1051 평균농도가 약 45 ng/g-dry wt 정도로 발표하였다. 또한 독일의 North sea나 Baltic sea 퇴적물에서의 Irgarol 1051의 농도는 각각 3~25 ng/g-dry wt, 24~220 ng/g-dry wt(Biselli et al., 2000)이며 영국 Blackwater Estuary에서는 3.3~222 ng/g-dry wt로 검출되었다(Voulvoulis et al., 2000). 따라서 본 연구와 타 연구자의 결과로부터 한국 연안해역의 퇴적물에서 Irgarol 1051의 농도 분포 범위는 수십 ng/g-dry wt로 판단되며 다른 나라의 퇴적물에서보다 낮은 농도로 분포되어 있는 것으로 나타났다. 또한 조선소가 위치하고 있는 목포와 울산에서의 Irgarol 1051의 최고치를 비교하면 대규모 조선소가 위치하고 있는 울산에서 최대 20배 이상 높게 나타났다. 또한 군산항과 부산항을 비교하면 부산항이 5배 이상 높은 농도로 검출되었다. Irgarol 1051은 환경 중에서 반감기가 201일로 분해속도가 느리며(Hall et al, 1999) 생농축지수(BCF) 또한 60~240으로 생물 축적성이 강한 물질로 보고되었다(Biselli et al., 2000). 따라서 우리나라 해수 중 수 µg/L, 퇴적물 중 수십 ng/g-dry wt의 농도범위로 분포되어 있는 Irgarol 1051은 해양미세조류 등 해양생태계에 악영향을 미칠 가능성이 있을 것으로 판단된다.

3.5 서남해 연안 해역 중 Diuron의 분포특성

Table 8에 서남해 연안 해역의 해수와 퇴적물 중 Diuron의 노출 농도를 나타내었다. 표층수에서의 농도 분포 범위는 목포 2.88~276.18 µg/L, 군산 5.47~220.63 µg/L, 고흥 4.67~304.49 µg/L로 나타났다. 해수에서는 조사지점별 농도 분포 특성은 나타나지 않았지만 조선 산업이 활발한 목포와 소형어선 활동이 많은 고흥에서 높은 농도 분포를 보였다. 또한 공(2011)은 Diuron의 평균농도가 목포 17.01 µg/L, 군산 0.32 µg/L, 그리고 고흥의 해수에서 6.42 µg/L의 농도로 존재한다고 발표하였고 이러한 결과로부터 지역별 농도 분포 경향은 유사하게 나타나는 것으로 판단된다. 퇴적물에서는 목포에서 N.D~3882.22 ng/g-dry wt, 군산에서 N.D~278.31 ng/g-dry wt, 고흥에서 N.D~197.33 ng/g-dry wt로 검출되었다. 이러한 결과로부터 해수 및 퇴적물 중 Diuron 농도 분포는 조선소 및 선박수리소등의 활동에 직접 영향을 받을 가능성이 높을 것으로 판단된다. 또한 Irgarol 1051과 마찬가지로 퇴적물에서 Diuron의 지점별 농도분포 특성은 내만에서 외만으로 갈수록

낮아지는 것으로 나타났다. 또한 공(2011)은 퇴적물에서의 Diuron의 평균농도가 목포에서 40.43 ng/g-dry wt, 군산에서 0.63 ng/g-dry wt, 고흥에서 15.64 ng/g-dry wt로 분포한다고 발표하였다. 한편 박(2008)은 부산항에서 Diuron의 평균농도가 15.1 ng/g-dry wt(최고치 90.1 ng/g-dry wt), 광양항에서 3.8 ng/g-dry wt(최고치 8.5 ng/g-dry wt), 그리고 울산항에서 62.6 ng/g-dry wt(최고치 795.3 ng/g-dry wt)로 검출되었다고 보고하였다(박, 2008). 따라서 본 연구와 타 연구자의 결과로부터 한국 연안해역 퇴적물에서 Diuron의 농도 분포 범위는 수십에서 수백 ng/g-dry wt로 판단되며 소형조선소 및 선박 수리소가 위치하고 있는 목포 Mo7에서 3882.21 ng/g-dry wt로 가장 높은 농도 분포로 나타났다. 이러한 결과는 대규모 조선소가 위치하고 있는 울산의 최고치 농도보다 약 5배 이상 높은 농도이다. 또한 군산항과 부산항을 비교하면 군산항이 3배 이상 높은 농도로 검출되어 상기에서 기술한 Irgarol 1051의 결과와는 상반되었다. 따라서 방오제의 환경 중으로의 노출은 조선소나 항구의 규모 또는 선박 이동량에 의해서도 영향을 받겠지만 방오도료의 도정작업 관리 등과 같은 다른 원인에 의해서도 영향을 받을 것으로 판단된다.

용성이 강한 물질이기 때문에(Biselli et al., 2000) 우리나라 해수 및 퇴적물에서의 수십~수백 ppb의 농도값은 해양생태환경에 악영향을 미칠 가능성이 높을 것으로 판단된다.

4. 결론

서남해 연안 해역에서 방오제 중 사용량이 많고 반감기 및 생물농축지수(BCF)가 높은 Sea-nine 211, Irgarol 1051, Diuron의 농도 분포를 HS-SPME법을 활용하여 GC/MSD로 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Sea-nine 211은 자연광 상태에서 반감기가 13.4일로 비교적 짧기 때문에 조사지역 및 지점에서 대부분 검출한계 이하로 나타났다.

2) Irgarol 1051은 반감기가 201일로 환경매체에서의 체류시간이 길기 때문에 대부분의 조사지점에서 검출되었으며 최고 농도는 해수에서 6.98 µg/L, 퇴적물에서 28.51 ng/g-dry wt이었다. 지역별 농도차이는 나타나지 않았지만 각 조사지역 중 조선관련 산업이 위치하고 있는 지점 Mo1, Mo2, Mo7(목포), Gu1, Gu2, Gu3, Gu4(군산), Go1(고흥), 그리고 선박이 정박해 있는 Mo4(목포), Gu5, Gu6(군산), Go6(고흥)지점에서 상대적으로 높은 농도로 분포하였다.

3) Diuron의 반감기는 최대 548일로 본 실험에서 조사한 생물질 중 가장 긴 난분해성 물질이기 때문에 타 방오제의 환경매체 중 농도보다 수심에서 수백배의 높은 농도로 분포하였다. Irgarol 1051과 마찬가지로 조선관련 산업체가 위치하고 있는 지점 및 선박 정박지역에서 상대적으로 높게 검출되었으며 퇴적물에서의 최고농도는 Mo7의 3882.22 ng/g-dry wt이었다.

4) 모든 조사지역 퇴적물에서 방오제의 지점별 농도 분포는 외만보다는 내만에서 높게 분포하는 특성을 보였다.

본 연구에서는 3월에 시료를 채취하여 분석하였고 그 결과 신방오제의 농도분포는 Diuron > Irgarol 1051 > Sea-nine 211의 순서로 나타났다. 본 연구결과로부터 높은 농도 범위로 분포하고 있는 Diuron과 이들이 의해 오염된 내만해역의 관리방안이 필요할 것으로 판단된다. 또한 서남해 연안해역에서 신방오제 물질의 경년변화를 파악하기 위해서는 지속적인 모니터링이 필요할 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 지역대학우수과학자지원사업(과제번호KRF-2008-521-D00564)의 지원에 의하여 수행되었기에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] 공충식(2011), 우리나라 연안 해역에서 신방오제 분포 특성에 관한 연구, 목포해양대학교 석사학위논문, pp. 35-79.
- [2] 김규용, 박미옥(2001), 광양만내 유기주석화합물의 해수, 퇴적물, 생물종 농도 및 분포 상관관계, 한국수산과학회

Table 8. Concentration of Diuron in southwestern coastal area

Site	Surface Seawater (µg/L)	Surface layer Sediment (ng/g-dry wt)	
Mokpo (Mo)	Mo1	2.88	188.2
	Mo2	214.16	217.7
	Mo3	201.31	N.D
	Mo4	248.91	247.4
	Mo5	276.18	N.D
	Mo6	235.26	N.D
	Mo7	257.41	3882.2
	Mo8	210.16	154.5
Gunsan (Gu)	Gu1	5.47	72.0
	Gu2	220.63	39.6
	Gu3	5.13	57.3
	Gu4	7.18	193.3
	Gu5	7.74	278.3
	Gu6	7.18	43.1
	Gu7	4.84	115.6
	Gu8	6.21	N.D
Goheung (Go)	Go1	304.49	161.6
	Go2	281.10	N.D
	Go3	80.34	N.D
	Go4	4.67	N.D
	Go5	210.13	197.3
	Go6	243.61	29.2

Diuron은 환경 중에서 반감기가 502~548 day로 방오제 중에서도 분해속도가 가장 느리기 때문에 조사된 모든 지점에서 타 물질에 비해 가장 높은 농도로 분포되는 것으로 나타났다(Field et al., 2003). 생물농축지수(BCF) 또한 60이상으로 지

- 지, 제34권, 제4호, pp. 291-298.
- [3] 박정채(2008), 연안 퇴적물에서 방오제의 분포특성에 관한 연구, 전남대학교, 석사학위논문, pp. 54-80.
- [4] 신영범, 심원준, 오재룡, 전중권, Dmitry A., Agafonova I.(2000), 환경생체지표를 이용한 유기주석화합물의 해양동물 독성동태연구, 한국해양환경공학회 2000년도 춘계학술대회 논문집, pp. 147-156.
- [5] 이동섭, 박천호, 성락규, 이성언(2009), 한국 연안의 새로운 방오제의 농도변화 모니터링, 제43회 한국분석과학회 추계학술대회 초록집, p. 214.
- [6] 이성언, 원호식, 이동섭(2008a), GC/MS를 이용한 한국연안의 새로운 방오제 분석, 한국분석과학회지, 제21권, pp. 459-473.
- [7] 이성언, 유재범, 박재홍, 이용우, 원호식, 이동섭(2008b), 한국연안의 갯벌 중에 유기주석화합물 및 새로운 방오도료제의 분석, 한국해양환경공학회지, 제11권, 제1호, pp. 1-12.
- [8] 이정훈(2005), 어류체내 유기주석화합물, 노닐페놀 및 비스페놀 A 오염의 농도특성에 관한 연구, 전남대학교, 석사학위논문, pp. 43-63.
- [9] 조근욱(2011), 한국연안 대수리체내 유기주석화합물 분포와 입포섹스 현상의 장기변동에 관한 연구, 전남대학교, 석사학위논문, pp. 47-56.
- [10] 환경관리연구소(2005), 선저오염 방지제가 해양 플랑크톤에 미치는 환경 위해성 및 평가, 제13권, 제8호, 통권147호, pp. 13-18.
- [11] Senda, T.(2009), 선박페인트에 의한 해양환경문제 및 대응, 첨단환경기술, 제8권, pp. 12-15.
- [12] Anonymous, N.(2001), International Convention on the Control of Harmful Anti-fouling Systems on Ships. IMO, London, 5 October 2001, pp. 22-25.
- [13] Bennett, R. F.(1996), Industrial Manufacture and Applications of Tributyltin Compounds, In: Mora S.J.(Ed.), Case study of an Environmental Contaminant, Cambridge University Press, Cambridge, pp. 21-61.
- [14] Biselli, S., K. Bester, H. Hühnerfuss and K. Fent(2000), Concentrations of the Antifouling Compound Irgarol 1051 and of Organotins in Water and Sediments of German North and Baltic Sea Marinas, Marine Pollution Bulletin, Vol. 40, pp. 233-243.
- [15] Chou, C. C. and M. R. Lee(2005), Determination of Organotin Compounds in Water by Headspace Solid Phase Microextraction with Gas Chromatography - Mass Spectrometry, Journal of Chromatography A, Vol. 1064, pp. 1-8.
- [16] Dubey, S. K. and U. Roy(2003), Biodegradation of Tributyltins(organotins) by Marine Bacteria, Applied Organometallic Chemistry, Vol. 17, pp. 3-8.
- [17] Eisert, R. and J. Pawliszyn(1997), Design of automated solid-phase microextraction for trace analysis of organic compounds in aqueous samples, Journal of Chromatography A, Vol. 776, pp. 293-303.
- [18] Field, J. A., R. L. Reed, T. E. Sawyer and S. M. Griffith(2003), Diuron occurrence and distribution in soil and surface and ground water associated with grass seed production, J. Environ. Qual., Vol. 32, pp. 171-179.
- [19] Hakkarainen, M.(2007), Developments in multiple headspace extraction, J. Biochem. Biophysic. method, Vol. 70, pp. 229-233.
- [20] Hall, L. W., J. M. Giddings, K. R. Solomon and R. Balcomb(1999), An ecological risk assessment for the use of Irgarol 1051 as an algaecide for antifoulant paints, Cri. Rev Toxicol., Vol. 29, pp. 367-437.
- [21] Lambropoulou, D. A., V. A. Sakkas and T. A. Albanis(2002), Headspace solid phase microextraction for the analysis of the new antifouling agents Irgarol 1051 and Sea Nine 211 in natural waters, Analytica Chimica Acta, Vol. 468, pp. 171-180.
- [22] Lambropoulou, D. A., V. A. Sakkas and T. A. Albanis(2003), Determination of antifouling compounds in marine sediments by solid-phase microextraction coupled to gas chromatography - mass spectrometry, Journal of Chromatography A, Vol. 1010, pp. 1-8.
- [23] Lambropoulou, D. A., I. K. Konstantinou and T. A. Albanis(2007), Recent developments in headspace microextraction techniques for the analysis of environmental contaminants in different matrices, Journal of Chromatography A, Vol. 1152, pp. 70-96.
- [24] Liu, D., G. J. Pacepavicius, R. J. Lau, Y. L. Maguire, H. Okamura and I. Aoyama(1999), Mercuric chloride-catalyzed hydrolysis of the new antifouling compound irgarol 1051, Water Research, Vol. 33, pp. 155-163.
- [25] Llompert, M., K. Li and M. Fingas(1998), Headspace solid-phase microextraction for the determination of volatile and semi-volatile pollutants in water and air, Journal of Chromatography A, Vol. 824, pp. 53-61.
- [26] Martínez, K., I. Ferrer and D. Barceló(2000), Part-per-trillion level determination of antifouling pesticides and their byproducts in seawater samples by off-line solid-phase extraction followed by high-performance liquid chromatography - atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, Journal of Chromatography A, Vol. 879, pp. 27-37.
- [27] Pawliszyn, J.(2000), Extraction/Solid Phase Microextraction,

Encyclopedia of Separation Science, pp. 1416-1424.

- [28] Shade, W. D., S. S. Hurt, A. H. Jacobson and K. H. Reinert(1993), Ecological risk assessment of a novel marine antifoulant, Environ. Toxicol. Risk Assess. ASTM STP, Vol. 1216, pp. 381-408
- [29] Tolosa, I. and J. W. Readman(1996), Simultaneous analysis of the antifouling agents: tributyltin, triphenyltin and IRGAROL 1051 in marina water samples, Analytica Chimica Acta, Vol. 335, pp. 267-274.
- [30] Voulvoulis, N., M. D. Scrimshaw and J. N. Lester(1999), Analytical methods for the determination of 9 antifouling paint booster biocides in estuarine water samples, Chemosphere, Vol. 38, pp. 3503-3516.
- [31] Voulvoulis, N., M. D. Scrimshaw and J. N. Lester(2000), Occurrence of Four Biocides Utilized in Antifouling Paints, as Alternatives to Organotin Compounds, in Waters and Sediments of a Commercial Estuary in the UK, Marine Pollution Bulletin, Vol. 40, pp. 938-946.

원고접수일 : 2011년 07월 13일

원고수정일 : 2011년 12월 22일 (1차)

2012년 02월 23일 (2차)

게재확정일 : 2012년 04월 23일