

해수 중 신방오도료(Diuron and Irgarol 1051) 및 트리아진계 제초제 (Prometryn)에 대한 LC-MS/MS 동시 분석법 정립

이미경 · 이성규* · 최민규

국립수산과학원 기후환경연구부 해양환경연구과

Simultaneous Analysis of Alternative Antifouling Agents (Diuron and Irgarol 1051) and Triazine Herbicide (Prometryn) in Seawater Using LC/MS-MS

Mikyung Lee, Sungyu Lee* and Minkyu Choi

Division of Marine Environment Research, National of Fisheries Science (NIFS), Busan 46083, Republic of Korea

A simultaneous analytical method was developed to quantify antifouling agents and triazine herbicides in seawater using liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). The target compounds included diuron, irgarol 1051, and prometryn, which are prevalent in marine environments owing to their extensive use in antifouling coatings and agriculture. The analytical procedure involves solid-phase extraction (SPE) using HLB cartridges followed by LC-MS/MS analysis for precise quantification. The method exhibits high recovery rates for diuron (101% ± 1.25), irgarol 1051 (94.7% ± 2.08), and prometryn (93.7% ± 3.06). Seawater samples from 30 coastal sites in Korea were analyzed. Irgarol 1051 was not detected, whereas diuron was consistently detected across all sites, with concentrations from 0.68 to 11.3 ng/L, and prometryn was present at levels between 0.12 and 7.06 ng/L. The highest diuron and prometryn concentrations were recorded along the southeastern and western coasts, respectively. These findings underscore the critical need for continuous monitoring and regulations to manage these contaminants in marine ecosystems, thereby safeguarding ecological integrity and public health. This study establishes a robust analytical framework for the comprehensive assessment of multiple marine contaminants.

Keywords: Simultaneous analysis, Booster biocide, Triazine herbicide, Seawater, LC-MS/MS

서론

농약(pesticides)은 「농약관리법」 제 2조에 의거하여 농작물(수목 및 농·임산물 포함)에 가해하는 병, 해충, 잡초 방제용으로 사용되는 살균제(germicide), 살충제(insecticide), 제초제(herbicide), 기타 기피제(repellent), 유인제(attracting agent), 전착제(spreader) 및 농작물의 생리기능을 증진하거나 억제하는 생장조절제(plant growth regulator) 등이 있다. 농약 사용은 농작물에 높은 생산성과 품질 유지를 가능하게 하여 식량의 안정적 공급에 크게 기여하였지만(Khan et al., 2010), 농약살포 후 주변 환경으로의 유출, 폭우에 의한 유실 및 농경지로부터의 배

수 등에 의해 살포된 주변의 하천 및 호수로 전이될 뿐만 아니라 최종적으로 연안환경까지 오염되어 문제를 발생시키고 있다(Richards and Baker, 1993; Polyraakis, 2009). 또한 농약 사용은 일시적으로는 병충해를 방제하는 등의 효과가 있으나, 장기적으로는 농약에 영향을 받지 않는 새로운 해충 출현, 기존 해충의 농약에 대한 내성을 증가시켜 점점 더 많은 양의 농약 사용과 더 강력한 농약을 개발해야 하는 악순환이 계속되었다(Hawkins et al., 2019). 더욱이 과도한 농약 사용으로 인한 토양 내 농약 잔류는 생태계에 영향을 미치게 되며, 다양한 경로를 통해 인체에 노출되어 인간의 건강에도 큰 악영향을 끼친다(Ecobichon, 2001; Alewu and Nosiri, 2011; Mishra et al., 2021). 농

*Corresponding author: Tel: +82. 51. 720. 2545 Fax: +82. 51. 720. 2515

E-mail address: chemical@korea.kr



This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

<https://doi.org/10.5657/KFAS.2024.0327>

Korean J Fish Aquat Sci 57(4), 327-335, August 2024

Received 31 May 2024; Revised 25 July 2024; Accepted 31 July 2024

저자 직위: 이미경(연구원), 이성규(연구사), 최민규(연구관)

약은 농작물 이외에 해상용 방오도료(marine antifouling paint)에도 사용되고 있으며, 이중 유기주석화합물은 선박이나 해상 시설에서 부착성 생물의 제거를 위한 방오도료의 살생제로 사용되었다(Boxall et al., 2000; Evans et al., 2000). 이들은 부착성 생물의 제거뿐만 아니라 주변 생물의 독성, 해양생태계 교란 등 악영향이 보고되면서 1980년대부터 여러 나라에서 선박에 대한 사용규제가 시작되었다(Lamoree et al., 2002; de Castro et al., 2012). 국내에서는 2003년부터 모든 선박에 대해 전면 사용 금지되었으며(Kim et al., 2014), 마침내, 국제해사기구(International Maritime Organization, IMO)는 2003년부터 모든 선박에 대한 사용을 금지하기 시작하였고 2008년까지 선박표면에서 잔존하는 유기주석화합물을 완전히 제거하도록 국제적인 사용규제를 실시하였다(IMO, 2001). 가장 효과가 좋은 방오도료의 살생제인 유기주석화합물이 금지된 이후 상대적으로 환경 친화적인 방오도료인 유기보조살생제가 등장하였다(Castro and Fillmann, 2011). Diuron과 irgarol 1051은 대표적인 유기보조살생제로써 유기주석화합물이 규제된 이후 신방오도료로 광범위하게 사용되었다(Almeida et al., 2007). Diuron은 광합성 작용을 억제하는 phenylurea계 제초제로, 해양산업에서는 선박 및 보트의 표면에 부착되어 기동성과 연료소비에 악영향을 미치는 박테리아, 거대조류, 홍합과 같은 해양생물의 성장을 방지하기 위해 사용된다(Konstantinou and Albanis, 2004). Diuron은 해수에 대한 용해도(35 mg/L)가 비교적 높고, 반감기가 43–2, 180일로 가수분해 및 광분해에 강하다고 알려져 있다(Okamura, 2002). Irgarol 1051은 triazine계 제초제로, diuron과 마찬가지로 선박표면에 원치 않는 해양생물의 부착을 방지하기 위해 사용되는 물질이다(Okamura et al., 2003). Irgarol 1051은 해수에 대한 낮은 용해도(7 mg/L)에도 불구하고 국제표준화 기구(International Organization for Standardization, ISO)에 따르면 방오도료에서 최대 5.0 µg/cm의 속도로 해양환경으로 유출되는 것으로 추정되며(Zhang et al., 2019), 해수에서의 반감기가 100–300일로 수생환경에서 쉽게 분해되지 않는 것으로 알려져 있다(Dafforn et al., 2011). Diuron과 irgarol 1051은 제초제임에도 불구하고 생태독성 연구에 따르면 어류(van Wezel and van Vlaardingen, 2004; Key et al., 2008) 및 무척추동물의 발달과 대사에 부정적인 영향을 미치는 것으로 알려졌다(Kobayashi and Okamura, 2002; Manzo et al., 2006; Perina et al., 2011). 이러한 높은 환경 지속성과 비표적 유기체에 대한 독성으로 인해 diuron과 irgarol 1051은 2000년대 초반부터 영국, 덴마크, 스웨덴 및 네덜란드에서 사용이 금지되기 시작하였으며(Kim et al., 2014), IMO는 2023년부터 모든 선박에 대한 irgarol 1051 사용을 금지하였다(IMO, 2021). 국내에서는 diuron이 2021년 개정된 「해양환경관리법」 제 5조에 의거하여 선박에서의 사용이 금지되었으며, 이는 2023년부터 시행되었다.

Triazine계 제초제 중 하나인 prometryn은 농작물에서 일년

생 잡초의 제거에 사용되는 물질로, 농업용 이외에 어류, 새우, 게, 조개류, 해삼 등의 양식 과정에서 사용되기도 한다(Yang et al., 2022). Prometryn은 비교적 높은 수용해도(33 mg/L)를 가지고 있어 토양 및 퇴적물에 흡착될 가능성이 낮고, 해수에서의 반감기가 55–75일로 수생환경에 대한 잠재적 위험을 나타낼 수 있다(Sabik et al., 2000; Carafa et al., 2007). 이에 유럽연합은 2004년부터 prometryn의 사용을 금지하였지만, 여전히 다른 국가에서는 광범위하게 사용되고 있다(Brvar et al., 2008).

2020년 국내 생산된 마른 파래를 수출하는 과정에서 diuron과 prometryn이 유럽의 수입국 기준치보다 높은 농도로 검출되어 반송된 사례가 있다. 이 두 물질은 국내 미사용 농약임에도 불구하고 검출된 것으로 보아 다양한 경로로 해양환경에 유입될 가능성이 있다. 따라서 해상에서 사용되거나 사용될 수 있는 농약에 대해서 각 매체에 대한 잔류조사와 서식생물에 대한 영향조사를 실시하여 환경 중 노출농도에 대한 산출과 위해성 판단을 수행하는 것이 필요하다. 또한 해양에서 잔류 농약의 오염경향을 파악하기 위해 미량으로 잔류하는 다양한 농약의 특성을 고려하여 신속, 정확하게 분석할 수 있는 기법 확립이 요구된다. 이러한 시급성에도 불구하고 현재까지 해양환경 내 해수에 대한 diuron과 irgarol 1051 및 prometryn 농도를 파악하기 위한 시험법이 마련되어 있지 않으며, prometryn의 경우 수생환경에 대한 국내·외 연구 또한 부족한 실정이다.

본 연구는 신방오도료로 사용된 diuron과 irgarol 1051의 기존 분석법을 보완하고 트리아진계 제초제인 prometryn을 추가하여 동시분석법을 정립하고자 한다. 정립된 분석법을 활용하여 해상 시설이 집중된 해역과 양식장의 수산용수 및 주변해역에서 채취된 해수에서 이들 물질을 분석하여 현재 국내 해양환경에서의 잔류수준을 파악하고자 한다. 이러한 연구는 안전한 수산물을 섭취할 수 있는 해양환경을 조성하는데 기여할 수 있을 것이라 판단한다.

재료 및 방법

시약 및 기구

분석대상물질 3종(diuron, irgarol 1051, and prometryn)의 표준물질과 정제용/실린지용 표준물질 diuron- d_0 , atrazine- d_5 은 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)에서 구입하였다. 전처리 시약으로 사용된 아세톤(acetone)은 Burdick and Jackson Labs. (Muskegon, MI, USA)에서, 메탄올(methanol, MeOH), 아세토니트릴(acetonitrile, ACN), 에틸아세테이트(ethyl acetate, EtAC), 초순수(water)는 J.T.Baker (Phillipsburg, NJ, USA)에서 HPLC 등급으로 구입하여 사용하였으며, 디클로로메탄(dichloromethane, DCM), 포름산 암모늄(ammonium formate) 및 포름산(formic acid)은 Wako Pure Chemical Industries (Tokyo, Japan)에서 구입한 특급 또는 분석용을 사용하였다. 전처리 과정에서 고상추출(solid phase extraction, SPE)

카트리지인 Oasis HLB (200 mg, 6 cc)는 Waters (Milford, MA, USA)에서 구입하여 시험용액 용출 시 사용하였다. 시료 여과에 사용한 Glass fiber filter (GF/F, 47 mm circle, 0.45 µm pore size)와 시험용액 여과용으로 사용한 PTFE syringe filter는 Whatman (Clifton, NJ, USA)에서 구입하였다.

표준물질 및 내부표준물질

대상물질 3종에 대한 구조 및 물리화학적 특성을 Table 1에 나타내었다. Diuron을 제외한 2종의 분석대상 표준물질과 2종의 정제용/실린지용 표준물질을 갈색 유리병에 넣고 MeOH에 녹여 1,000 g/mL로 제조하였고, diuron은 5,000 g/mL로 제조하여 4°C 냉장실에서 보관하였다. 검정곡선의 범위는 diuron의 경우 1–200 ng/mL, 나머지 표준물질은 0.2–40 ng/mL로 하였고, 정제용/실린지용 표준물질농도는 각각 50, 100 ng/mL가 되도록 하였다.

전처리

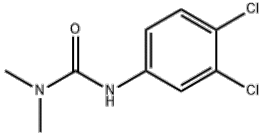
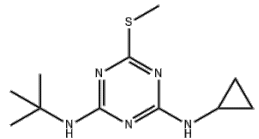
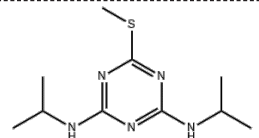
최적의 전처리 방법을 확립하기 위하여 Oasis HLB 카트리지를 장착하여 4가지 다른 종류의 추출용매(EtAC, ACN, MeOH:DCM = 1:1, acetone)로 SPE 효율을 테스트하였으며, 이 중 가장 높은 효율을 보인 추출용매를 최종방법으로 사용하였다. 회수율은 water 1 L에 표준물질 diuron (5 ng), irgarol 1051 및 prometryn (1 ng), 정제용 표준물질 diuron-d₅ (5 ng)을 주입하여 평가하였다(n=3). 먼저 SPE 카트리지를 자동화 SPE 장치(Dionex Autotrace 280; Thermo Scientific, Waltham, MA, USA)에 연결하여 DCM 5 mL, MeOH 5 mL, water 10 mL를 순차적으로 통과시켜 활성화하였다. 그 다음 약 1 mL/min의 속도로 시료 1 L를 통과시킨 후, 5 mL water로 씻어주고 약 30분 건조시킨 후 유기용매로 추출하였다. 추출된 용리액을 질소 증발농축기(Turbo Vap LV; Charlotte, NC, USA)를 이용하여 40°C에서 약 200 µL까지 농축하여 MeOH로 용매전환하

였고, PTFE syringe filter (pore size 0.45 mm)로 여과하여 실린지용 표준물질 atrazine-d₅ (100 ng) 주입 후 최종 부피가 1 mL 되도록 하여 기기분석 하였다(Fig. 1).

LC-MS/MS 분석

대상물질의 분석 조건을 확립하기 위하여 농약 분석에 주로 사용되는 탄화수소계열의 역상 컬럼인 Acquity BEH C18 (100×2.1 mm, 1.7 µm; Waters, Milford, MA, USA)을 장착한 액체크로마토그래프/탠덤질량분석기(LC-MS/MS, SCIEX Exion LC system coupled with SCIEX QTRAP 4500; Toronto, ON, Canada)를 이용하였다. 모든 물질에 대하여 MRM (multiple reaction monitoring) 모드로 분석하기 위한 조건을 우선적으로 확립하였으며, 확립된 분석방법에 기초하여 전처리 방법을 최적화하였다. 기기 분석은 컬럼 온도 및 capillary temperature를 각각 35°C, 450°C로 하였으며, 주입량을 5 µL로 하여 300 µL/min 유속으로 흘려주었고, 이를 전자분무이온화(electrospray ionization) positive 모드로 ion spray voltage를 5,500 V로 분석하였다. 이동상으로는 분석물질의 물리화학적 특성을 고려하여 water와 MeOH을 사용하였다. water에 5 mM ammonium formate와 0.5% formic acid 첨가한 용액을 이동상 A로 하였고, MeOH에도 같은 첨가제를 사용한 용액을 이동상 B로 하여 시간에 따른 이동상의 조성을 변화시킴으로써 용리력이 점점 증가하는 방식인 농도 구배 용리법(gradient elution)을 적용하였다. 이 방법은 일반적으로 낮은 유기용매 함량으로 시작하여 시간이 지남에 따라 용매의 강도를 점진적으로 증가함으로써 고정상에 대한 상대적 친화도에 따라 성분의 분리를 최적화하는 방법으로 주로 사용된다. 이때 이동상에 formic acid나 ammonium formate와 같은 염을 추가하면 분석물질 감도가 증가하거나 피크 모양이 개선될 수 있어, formic acid는 [M+H]⁺ 이온의 강도를 향상시키기 위해 첨가하였고,

Table 1. Chemical information of antifouling agents and triazine herbicide (diuron, irgarol 1051, and prometryn) in this study

Compound	Structure	Formula	Molecular weight	Water solubility (mg/L)	Log K _{ow}	pK _a
Diuron		C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	233.10	36.4 (25°C)	2.81-2.87	13.55
Irgarol 1051		C ₁₁ H ₁₉ N ₅ S	253.37	7.0 (25°C)	4.1	4.13
Prometryn		C ₁₀ H ₁₉ N ₅ S	241.36	33 (25°C)	3.51	4.05

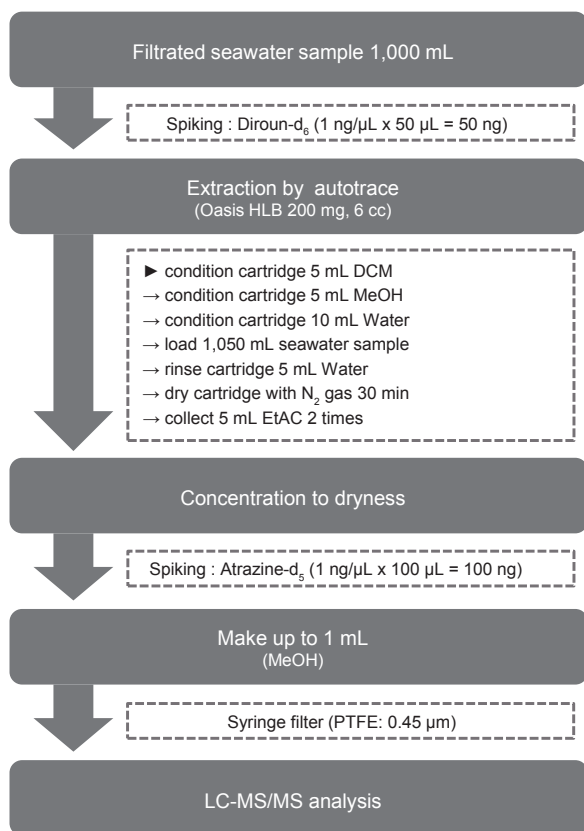


Fig. 1. Flowchart of the optimized analytical method for simultaneous analysis for antifouling agents and triazine herbicide (diuron, irgarol 1051, and prometryn) in seawater. DCM, Dichloromethane; MeOH, Methanol; EtAC, Ethyl acetate; PTFE, Polytetrafluoroethylene; LC-MS/MS, Liquid chromatography-tandem mass spectrometer.

ammonium formate는 피크 모양을 개선하기 위해 첨가하였다 (Weng et al., 2020).

결과 및 고찰

대상물질 기기분석 조건 확립

대상물질 3종의 표준물질 및 정제용, 실린지용 표준물질 2종을 분석하기 위하여 MS/MS에 개별 주입하여 확립한 최적의

기기분석 조건을 Table 2에 나타내었다. 분석 대상물질 중 diuron, irgarol 1051, prometryn의 머무름 시간(retention time)은 각각 7.78, 8.83, 8.29분으로 나타났다. 각 물질의 precursor ion (m/z)를 확립한 후 나타나는 product ion (m/z) 2개의 쌍을 각각 정량 MRM (quantification MRM), 정성 MRM (confirmation MRM)으로 활용하였으며, 각각의 정량 및 정성 MRM에 사용된 기기분석 조건(declustering potential, collision energy, collision cell exit potential)을 Table 2와 같이 확립하였다.

카트리지 용리액에 따른 대상물질 회수율 비교

해수 중 대상물질 3종을 동시분석하기 위하여 SPE를 이용한 추출과 정제를 수행하고자 하였다. SPE 과정에서 고정상에서 분석물질을 탈착하기 위한 적합한 용매의 선택은 중요한 부분이다(Nakhjavan et al., 2021). 따라서 본 연구에서는 신방오도료 및 트리아진계 제초제의 동시분석을 위해 이전 연구들을 참고하여 테스트할 카트리지 및 용리액을 선정하였다. 카트리지는 친수성 및 친유성 모든 특성을 갖춰 잔류농약 검출을 위한 SPE 흡착제로 널리 사용되는 것으로 알려진(Wang et al., 2019) HLB 카트리지를 이용하였으며, 용리액은 신방오도료(diuron, irgarol 1051) 분석에 사용된 3가지(EtAC, ACN, MeOH:DCM = 1:1)와 트리아진계 제초제(prometryn) 분석에 사용된 1가지(acetone)를 선정하여 회수율을 테스트 하였다(Piedra et al., 2000; Lamoree et al., 2002; Beceiro-González et al., 2014; Köck-Schulmeyer et al., 2019). 이때, 카트리지 용리액 양은 5 mL (2회)로 하였는데, 이는 극성이 높은 농약의 경우 적은 양을, 극성이 낮은 농약의 경우 많은 양을 사용함으로써 회수율을 향상시킬 수 있다는 연구 결과를 바탕으로 결정하였다. 또한 이들 물질 분석을 위한 시료의 양(500, 1,000, 2,000, 3,000 mL)이 회수율에 미치는 영향에 관한 연구를 보면 해수를 1,000 mL 추출했을 때, 전체적으로 가장 높은 수준의 회수율과 가장 적은 데이터 분산을 확인할 수 있어(Köck-Schulmeyer et al., 2019) 이를 바탕으로 시료량을 1,000 mL로 하였다.

4가지 종류의 용리액을 이용한 카트리지 용출실험 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 첫번째 용리액으로 사용된 (A) EtAC로 추출한 결과, diuron은 $101 \pm 1.25\%$ (평균 \pm 표준편차)의 회수율을 보였으며, irgarol 1051과 prometryn도 각각 $94.7 \pm 2.08\%$, $93.7 \pm 3.06\%$ 로 높은 회수율을 확인하였다. 반면에, 다른 두 용리액인 (B) ACN과 (C) MeOH:DCM=1:1은 각각 diuron은 93 ± 1.7 , $96.7 \pm 2.21\%$, irgarol 1051은 $75.3 \pm 1.53\%$,

Table 2. Mass spectrometer parameters for determination of antifouling agents and triazine herbicide (diuron, irgarol 1051, and prometryn)

Compound	Retention time (min)	Precursor ion (m/z)	Product ions (m/z)		Declustering potential (V)	Collision energy (V)		Collision cell exit potential (V)	
			Quantification	Confirmation		Quantification	Confirmation	Quantification	Confirmation
Diuron	7.78	233.1	72.1	160.1	76	35	35	6	6
Irgarol 1051	8.83	242.2	158.0	200.2	46	33	27	4	4
Prometryn	8.29	254.1	198.0	108.0	81	25	37	6	6

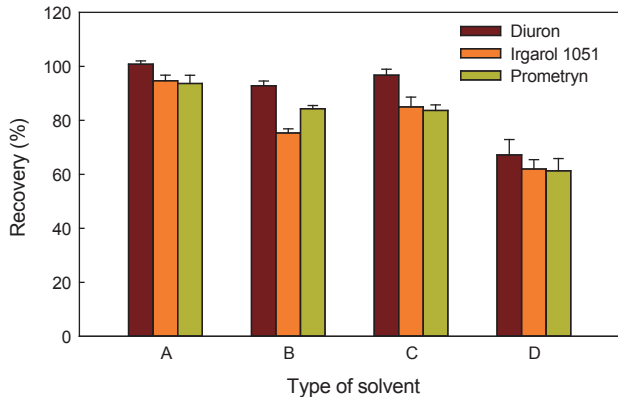


Fig. 2. Recovery (%) of target compounds for optimized methods using four different solvents. A, Ethyl acetate; B, Acetonitrile; C, Methanol:Dichloromethane=1:1; D, Acetone.

85.0 ± 3.61%, prometryn은 84.3 ± 1.15, 83.7 ± 2.08%로 EtAC 보다 약 10% 낮게 나타났다. 마지막 용리액으로 사용된 (D) acetone은 회수율이 각각 diuron은 67.2 ± 5.72%, irgarol 1051은 62.0 ± 3.46%, prometryn은 61.3 ± 4.51%로 세가지 용리액에 비해 현저히 낮은 회수율을 보였다. 또한 diuron 및 irgarol 1051 동시분석에 EtAC를 용리액으로 사용한 Beceiro-González et al. (2014)의 회수율(diuron과 irgarol 1051 모두 90%)과 비교 하였을 때, 본 연구에서 적용된 분석법의 회수율이 비교적 높게 나타났음을 확인하였으며, 추가된 prometryn의 회수율도 90% 이상의 높은 수준으로 나타났다. 이에, 결과적으로 SPE 최적화를 위한 용리액으로 EtAC가 선택되었다.

분석방법 유효성 검증(Method validation)

분석방법의 유효성을 검증하기 위해 검량선(calibration standard, CS) 작성용으로 diuron을 제외한 2종의 제초제는 7단계 CS 표준용액(0.2, 0.4, 1, 4, 10, 20, 40 µg/L)을 이용하였고, diuron은 7단계 CS 표준용액(1, 2, 5, 20, 50, 100, 200 µg/L)을 이용하였다. 분석대상 물질의 농도를 x축, 시그널 강도를 y축으로 하여 CS를 작성하여 직선성을 확인하였다. 표준물질의 CS 결정계수(R²)는 각 0.99971, 0.99922, 0.99920으로, CODEX에서 요구하는 범위(≥0.98)를 만족하였다. 분석방법의 기기검출 한계(instrument detection limit, IDL)와 방법검출한계(meth-

od detection limit, MDL) 및 정량한계(limit of quantification, LOQ) 그리고 정확도(accuracy)와 정밀도(precision)를 검증하기 위하여 GF/F (47 mm)로 여과한 해수 시료 1,000 mL에 표준물질 diuron (1 ng), irgarol 1051 및 prometryn (0.2 ng)를 주입한 7개 시료를 최적화된 분석방법을 적용하여 분석하였다. 이때 실험 과정에서 발생할 수 있는 오염을 파악하기 위해 water를 방법바탕시료(procedural blank)로 하여 해수 시료와 동일하게 분석하였다.

3종의 대상물질에 대한 7개 해수 시료를 반복 분석한 결과, 바탕시료에서는 대상물질이 불검출 되었으며, 대상물질의 정도 관리 자료를 Table 3에 나타내었다.

IDL은 측정 정밀도를 고려한 분석 감도의 통계적 측정법으로, 측정된 신호가 베이스라인 잡음이 아닌 실제 신호임을 99% 신뢰하는데 필요한 분석물질의 최소 농도를 나타낸다. IDL 측정을 위해 CS1 (diuron, 1 ng/L; irgarol 1051 & prometryn, 0.2 ng/L)을 7회 반복분석 하여서 얻은 표준편차에 자유도를 곱하여 산출하였다.

$$IDL = t \times SD$$

(n = 1, 0.2 ng/L 7회 반복분석, t = 3.143, 99% 신뢰도)

MDL은 분석법이 안정적으로 검출할 수 있는 분석물의 최저 농도를 나타내는 것으로, MDL 측정을 위해 7개의 표준물질을 첨가한(0.2, 1 ng/L) 반복실험을 통해 얻은 표준편차에 자유도를 곱하여 산출하였다.

$$MDL = t \times SD$$

(7회 반복실험, t = 3.143, 99% 신뢰도)

LOQ는 분석대상물질을 합리적인 신뢰성을 가지고 정량적 측정 결과를 산출할 수 있는 최소 검출농도를 나타낸다. LOQ 산출을 위해 7개의 표준물질을 첨가한(0.2, 1 ng/L) 반복실험을 통해 얻은 표준편차에 10을 곱하였다.

$$LOQ = 10 \times SD$$

(7회 반복실험)

3종의 대상물질의 IDL과 MDL은 각각 diuron의 경우 0.10,

Table 3. Method validation in the quality assurance and quality control of antifouling agents and triazine herbicides

Compound	Linearity		Accuracy (%)	Precision (%)	IDL (ng/L)	MDL (ng/L)	LOQ (ng/L)
	r ²	Range (ng/L)					
Diuron	0.99971	1-200	109	4.3	0.10	0.15	0.46
Irgarol 1051	0.99922	0.2-40	78	5.1	0.02	0.02	0.08
Prometryn	0.99920	0.2-40	73	3.7	0.02	0.02	0.05

IDL, Instrument detection limit; MDL, Method detection limit; LOQ, Limit of quantification.

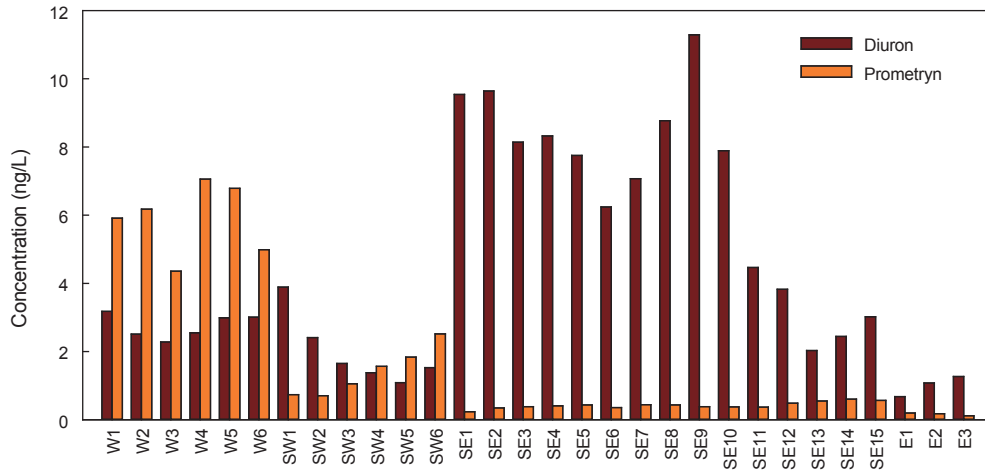


Fig. 3. Concentrations (ng/L) of diuron and prometryn in seawater collected from Korean coasts. W, West Sea; SW, Southwest Sea; SE, Southeast Sea; E, East Sea.

0.15 ng/L, irgarol 1051은 0.02, 0.02 ng/L, prometryn은 0.02, 0.02 ng/L 수준으로 나타났으며, LOQ는 diuron은 0.46 ng/L, irgarol 1051은 0.02 ng/L, prometryn은 0.02 ng/L 수준으로 나타났다. 또한 표준물질을 첨가한 7개 반복 실험 결과 참값에 근접한 정도를 나타내는 정확도는 각각 diuron은 109%, irgarol 1051은 78%, prometryn은 73%였으며, 측정의 재현성의 정도를 나타내는 정밀도는 각각 diuron은 4.3%, irgarol 1051은 5.1%, prometryn은 3.7%였다. 정밀도는 모두 20% 이하로 우수한 수준을 나타냈다. 분석법 유효성 검증 항목이 대체로 우수한 회수율로 나타나 분석법을 최종 결정하였으며, 최적화된 분석법을 활용하여 실제 현장 해수시료(n = 30)에 적용해 보았다.

국내 연안 해수시료 적용결과

본 연구에서 정립된 분석법을 실제 해수 시료에 적용하여 전국 주요 양식장 주변 해역(태안, 군산, 곰소만, 진도, 완도·독량만, 여수, 사천, 통영 서부, 통영 동부, 진해, 부산, 구룡포·감포, 울진·영덕, 고성·속초)을 대상으로 해수 중 신방오도로 2종 및 prometryn 잔류량을 평가하였다. 시료는 서해(west sea) 6정점, 남서해(southwest sea) 6정점, 남동해(southeast sea) 15정점, 동해(east sea) 3정점으로 총 30정점에서 2020년 2월에 채취하였다.

채취된 해수시료에 대한 분석 결과, diuron과 prometryn은 모든 시료에서 검출되었으나 irgarol 1051의 경우 모든 시료에서 검출되지 않았다. 이는 국내 연안에 diuron (0.68–11.3 ng/L)과 prometryn (0.12–7.06 ng/L)이 널리 분포하고 있지만, irgarol 1051은 분포하지 않는 것으로 보여진다. Kim et al. (2014)의 보고에 따르면 2009–2010년 진해만(남동해 연안) 해수에서 irgarol 1051이 0.2–14 ng/L 수준으로 검출되어 시기적인 차이는 있지만 본 연구와 상반된 결과가 보고되었다. Irgarol 1051

은 diuron과 함께 비슷한 시기에 일부 국가에서 사용제한 또는 금지되었으나, irgarol 1051의 해수에서의 반감기는 diuron보다 약 7배 짧아 해수에 잔류하던 irgarol 1051이 빠르게 분해되어 검출이 되지 않았을 것이라 여겨진다. Diuron의 전체 해역에서의 농도는 4.40 ± 3.15 (평균 농도 \pm 표준편차) ng/L 수준으로 나타났으며, 남동해 연안에서 6.7 ± 2.88 ng/L, 서해 연안에서 2.75 ± 0.35 ng/L, 남서해 연안과 동해 연안에서 각각 1.99 ± 1.03 ng/L, 1.01 ± 0.30 ng/L 수준으로 검출되어, 남동해 연안이 서해·남서해·동해 연안 보다 2–6배 높게 나타났다. 그러나 유럽의 환경수질기준(EQS, 200 ng/L; EU, 2008) 보다는 현저히 낮은 수준인 것으로 평가되었다. Prometryn의 해역에서의 농도는 1.69 ± 2.23 (평균 농도 \pm 표준편차) ng/L 수준으로 나타났으며, diuron과는 반대로 서해 연안(5.88 ± 1.04 ng/L)에서 가장 높게 검출되었고, 남서해(1.40 ± 0.71 ng/L) > 남동해(0.43 ± 0.10 ng/L) > 동해안(0.16 ± 0.05 ng/L) 연안 순으로 높게 나타났다(Fig. 3).

국내 연안에서 검출된 2종의 대상물질 분석결과를 국외 연구와 비교하였다(Table 4). 본 연구에서 조사한 diuron의 농도 (0.68–11.3 ng/L, 최소-최대)는 Kim et al. (2014)의 국내 연구 (13–1,360 ng/L)를 포함한 이탈리아의 Naples Gulf (1–1,380 ng/L), 스페인의 Canary Island (2.00–195 ng/L), 중국의 Dalian port (N.D–3,100 ng/L)에서 보고된 수준보다 약 20–300배 낮았다. 그러나 일본의 Seto Inland Sea (10–62 ng/L, N.D–65 ng/L)와 스페인의 Catalan coast (0.3–20 ng/L)보다 낮거나 유사한 수준이었다. 전반적인 국내 시료 중에서 만 내측이나 항구와 인접한 지역에서 채취된 해수시료에서 diuron의 농도가 다른 지역에서 채취된 해수시료보다 높게(1,000 ng/L 이상) 검출되는 특징이 있었다. 이러한 특징으로 인하여 남동해 연안(2.03–11.29 ng/L)이 남서해, 서해, 동해 연안에 비해 조선

Table 4. Global comparisons of diuron, irgarol 1051, and prometryn concentrations (ng/L) in seawater collected from Korean coasts and those reported for other studies

Study area	Sampling year	Diuron	Irgarol 1051	Prometryn	Reference
Naples Gulf, Italy	2005-2006	1-1380 ^a	0.2-173	- ^b	Di Landa et al. (2009)
Seto Inland Sea, Japan	2008-2009	10-62	11-55	-	Balakrishnan et al. (2012)
Canary Islands, Spain	2008-2009	2.00-195	2.00-146	-	Sánchez-Rodríguez et al. (2011)
Jinhae Bay and harbors, Korea	2009-2010	13-1360	0.2-14	-	Kim et al. (2014)
Catalan coast, Spain	2015	0.3-20	0.2-85	-	Köck-Schulmeyer et al. (2019)
Seto Inland Sea, Japan	2016-2017	N.D ^c -65	N.D-35	-	Chidya et al. (2022)
Dalian port, China	2020	N.D-3100	-	27-12,000	Zhang et al. (2021)
Laizhou Bay, China	2021	-	-	55.09-118.3	Zhao et al. (2023)
Korean coasts	2020	0.68-11.3	N.D	0.12-7.06	This study

^aRange (min-max). ^bNot available. ^cNot detected.

소 등의 선박활동이 활발하고, 폐쇄성 내만이 많아 상대적으로 높은 농도를 보이는 것으로 판단하였다. 또한 Zhang et al. (2021)와 Zhao et al. (2023)의 연구는 중국의 수생 양식장 주변의 만을 대상으로 조사하였는데, prometryn의 검출 농도가 각각 27-12,000 ng/L, 55.09-118.3 ng/L 수준으로, 국내 주요 연안(전국)을 대상으로 한 본 연구의 평균 농도(1.69 ng/L)보다 Dalian port (1,447.36 ng/L)는 약 700배, Laizhou Bay (79.59 ng/L)는 약 50배 높았다. 중국의 경우 2010년부터 수산양식 산업에서 prometryn의 사용이 금지되었으나, 물 속의 조류와 잡초를 청소하는데 효과적이라는 이유로 여전히 양식 활동에 사용되고 있다(Zhang et al., 2021). 이는 국내에서 prometryn의 생산 및 사용이 금지되어 있음에도 불구하고 본 연구에서 검출된 원인이 서해 연안에서 prometryn의 농도가 가장 높으며 동해 연안으로 갈수록 점차 낮아지는 경향으로 보아, 서해연안과 인접한 주변국인 중국에 의한 환경적 요인이 작용했을 것으로 보인다. 따라서 국내 연안 양식어장 및 주변해역에 대한 지속적인 해양 환경 모니터링과 더불어, 신방오도로 2종 및 prometryn과 같은 화학물질의 추가적인 조사와 분석이 필요하다. 이러한 모니터링을 통해 해양 환경 오염의 초기 감지와 신속한 대응이 가능할 것으로 판단되며, 해양 생태계 및 수산자원보호에 기여할 수 있을 것으로 예상된다.

사 사

이 논문은 2024년도 국립수산물과학원 수산과학연구사업(R2024014)의 지원으로 수행된 연구입니다.

References

Alewu B and Nosiri C. 2011. Pesticides and human health. In: Pesticides in the Modern World-Effects of Pesticides Exposure. InTech, Rijeka, Croatia. <https://doi.org/10.5772/18734>.
Almeida E, Diamantino TC and de Sousa O. 2007. Marine paints:

the particular case of antifouling paints. *Prog Org Coat* 59, 2-20. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.01.017>.
Balakrishnan S, Takeda K and Sakugawa H. 2012. Occurrence of diuron and irgarol in seawater, sediments and planktons of Seto Inland Sea, Japan. *Geochem J* 46, 169-177. <https://doi.org/10.2343/geochemj.1.0163>.
Beceiro-González E, González-Castro MJ, Pouso-Blanco R, Muniategui-Lorenzo S, López-Mahía P and Prada-Rodríguez D. 2014. A simple method for simultaneous determination of nine triazines in drinking water. *Green Chem Lett Rev* 7, 271-277. <https://doi.org/10.1080/17518253.2014.944940>.
Boxall ABA, Comber SD, Conrad AU, Howcroft J and Zaman N. 2000. Inputs, monitoring and fate modelling of antifouling biocides in UK estuaries. *Mar Pollut Bull* 40, 898-905. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(00\)00021-7](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(00)00021-7).
Brvar M, Okrajšek R, Kosmina P, Starič F, Kapš R, Koželj G and Bunc M. 2008. Metabolic acidosis in prometryn (triazine herbicide) self-poisoning. *Clin Toxicol* 46, 270-273. <https://doi.org/10.1080/15563650701665126>.
Carafa R, Wollgast J, Canuti E, Ligthart J, Dueri S, Hanke G and Zaldivar JM. 2007. Seasonal variations of selected herbicides and related metabolites in water, sediment, seaweed and clams in the Sacca di Goro coastal lagoon (Northern Adriatic). *Chemosphere* 69, 1625-1637. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.05.060>.
Castro IB and Fillmann GEW. 2011. Tintas anti-incrustantes de terceira geração: Novos biocidas no ambiente aquático. *Quim Nova* 34, 1021-1031. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000600020>.
Chidya R, Derbalah A, Abdel-Dayem S, Kaonga C, Tsuji H, Takeda K and Sakugawa H. 2022. Contamination, dynamics, and health risk assessment of pesticides in seawater and marine samples from the Seto Inland Sea, Japan. *Environ Sci Pollut Res* 29, 67894-67907. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20617-z>.

- Dafforn KA, Lewis JA and Johnston EL. 2011. Antifouling strategies: History and regulation, ecological impacts and mitigation. *Mar Pollut Bull* 62, 453-465. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.01.012>.
- de Castro IB, Perina FC and Fillmann G. 2012. Organotin contamination in South American coastal areas. *Environ Monit Assess* 184, 1781-1799. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-2078-7>.
- Di Landa G, Parrella L, Avagliano S, Ansanelli G, Maiello E and Cremisini C. 2009. Assessment of the potential ecological risks posed by antifouling booster biocides to the marine ecosystem of the Gulf of Napoli (Italy). *Water Air Soil Pollut* 200, 305-321. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9914-6>.
- Ecobichon DJ. 2001. Pesticide use in developing countries. *Toxicol* 160, 27-33. [https://doi.org/10.1016/S0300-483X\(00\)00452-2](https://doi.org/10.1016/S0300-483X(00)00452-2).
- EU (European Union). 2008. Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy. *Official J Eur Union* 348, 84-97.
- Evans SM, Birchenough AC and Brancato MS. 2000. The TBT ban: Out of the frying pan into the fire?. *Mar Pollut Bull* 40, 204-211. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(99\)00248-9](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(99)00248-9).
- Hawkins NJ, Bass C, Dixon A and Neve P. 2019. The evolutionary origins of pesticide resistance. *Biol Rev* 94, 135-155. <https://doi.org/10.1111/brv.12440>.
- IMO (International Maritime Organization). 2001. Anti-fouling Systems. Retrieved from <https://www.imo.org/en/OurWork/Environment/Pages/Anti-fouling.aspx> on Mar 28, 2024.
- IMO (International Maritime Organization). 2021. Marine Environment Protection Committee. Retrieved from <https://www.imo.org/en/MediaCentre/MeetingSummaries/Pages/MEPC-75th-session.aspx> on Mar 28, 2024
- Key PB, Chung KW, Hoguet J, Sapozhnikova Y and Fulton MH. 2008. Effects of the anti-fouling herbicide Irgarol 1051 on two life stages of the grass shrimp, *Palaemonetes pugio*. *J Environ Sci Health B* 43, 50-55. <https://doi.org/10.1080/03601230701734865>.
- Khan MJ, Zia MS and Qasim M. 2010. Use of pesticides and their role in environmental pollution. *World Acad Sci Eng Technol* 4, 85-91.
- Kim NS, Shim WJ, Yim UH, Hong SH, Ha SY, Han GM and Shin KH. 2014. Assessment of TBT and organic booster biocide contamination in seawater from coastal areas of South Korea. *Mar Pollut Bull* 78, 201-208. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.10.043>.
- Kobayashi N and Okamura H. 2002. Effects of new antifouling compounds on the development of sea urchin. *Mar Pollut Bull* 44, 748-751. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(02\)00052-8](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(02)00052-8).
- Köck-Schulmeyer M, Postigo C, Farré M, Barceló D and de Alda ML. 2019. Medium to highly polar pesticides in seawater: Analysis and fate in coastal areas of Catalonia (NE Spain). *Chemosphere* 215, 515-523. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.049>.
- Konstantinou IK and Albanis TA. 2004. Worldwide occurrence and effects of antifouling paint booster biocides in the aquatic environment: A review. *Environ Int* 30, 235-248. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00176-4](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00176-4).
- Lamoree MH, Swart CP, van der Horst A and van Hattum B. 2002. Determination of diuron and the antifouling paint biocide Irgarol 1051 in Dutch marinas and coastal waters. *J Chromatogr A* 970, 183-190. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)00878-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)00878-6).
- Manzo S, Buono S and Cremisini C. 2006. Toxic effects of irgarol and diuron on sea urchin *Paracentrotus lividus* early development, fertilization, and offspring quality. *Arch Environ Contam Toxicol* 51, 61-68. <https://doi.org/10.1007/s00244-004-0167-0>.
- Michra AK, Arya R, Tyagi R, Grover D, Mishra J, Vimal SR and Sharma S. 2021. Non-judicious use of pesticides indicating potential threat to sustainable agriculture. In: *Sustainable Agriculture Reviews 50. Sustainable Agriculture Reviews*. Kumar Singh V, Singh R and Lichtfouse E, eds. Springer, Cham, Germany, 383-400. https://doi.org/10.1007/978-3-030-63249-6_14.
- Nakhjavan B, Bland J and Khosravifard M. 2021. Optimization of a multiresidue analysis of 65 pesticides in surface water using solid-phase extraction by LC-MS/MS. *Molecules* 26, 6627. <https://doi.org/10.3390/molecules26216627>.
- Okamura H. 2002. Photodegradation of the antifouling compounds Irgarol 1051 and diuron released from a commercial antifouling paint. *Chemosphere* 48, 43-50. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00025-5](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00025-5).
- Okamura H, Aoyama I, Ono Y and Nishida T. 2003. Antifouling herbicides in the coastal waters of western Japan. *Mar Pollut Bull* 47, 59-67. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(02\)00418-6](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(02)00418-6).
- Perina FC, de Souza Abessa DM, Pinho GLL and Fillmann G. 2011. Comparative toxicity of antifouling compounds on the development of sea urchin. *Ecotoxicol* 20, 1870-1880. <https://doi.org/10.1007/s10646-011-0725-y>.
- Piedra L, Tejedor A, Hernando MD, Aguera A, Barceló D and Fernández-Alba A. 2000. Screening of antifouling pesticides in sea water samples at low ppt levels by GC-MS and LC-MS. *Chromatographia* 52, 631-638. <https://doi.org/10.1007/BF02789763>.
- Polyrakis IT. 2009. Environmental pollution from pesticides. In: *Predictive Modeling and Risk Assessment*. Springer, Boston, MA, USA, 201-224
- Richards RP and Baker DB. 1993. Pesticide concentration patterns in agricultural drainage networks in the Lake Erie basin. *Environ Toxicol Chem* 12, 13-26. <https://doi.org/10.1002/etc.5620120104>.

- Sabik H, Jeannot R and Rondeau B. 2000. Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides, including triazines and degradation products, in ground and surface waters. *J Chromatogr A* 885, 217-236. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)01084-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)01084-5).
- Sánchez-Rodríguez Á, Sosa-Ferrera Z, Santana-del Pino Á and Santana-Rodríguez JJ. 2011. Probabilistic risk assessment of common booster biocides in surface waters of the harbours of Gran Canaria (Spain). *Mar Pollut Bull* 62, 985-991. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.02.038>.
- van Wezel AP and van Vlaardingen P. 2004. Environmental risk limits for antifouling substances. *Aquat Toxicol* 66, 427-444. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2003.11.003>.
- Wang X, Jia R, Song Y, Wang M, Zhao Q and Sun S. 2019. Determination of pesticides and their degradation products in water samples by solid-phase extraction coupled with liquid chromatography-mass spectrometry. *Microchem J* 149, 104013. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104013>.
- Weng R, Lou S, Pang X, Song Y, Su X, Xiao Z and Qiu J. 2020. Multi-residue analysis of 126 pesticides in chicken muscle by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Food Chem* 309, 125503. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125503>.
- Yang Y, Li S, Wang Z, Ren Y, Mu Y, Zhang X, van den Brink P, Sun H, Song Y and Cheng B. 2022. Acute toxicity, bioaccumulation and elimination of prometryn in tilapia (*Oreochromis niloticus*). *Chemosphere* 300, 134565. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134565>.
- Zhang AQ, Zhou GJ, Lam MHW and Leung KMY. 2019. Toxicities of the degraded mixture of irgarol 1051 to marine organisms. *Chemosphere* 225, 565-573. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.038>.
- Zhang R, Du J, Dong X, Huang Y, Xie H, Chen J, Li X and Kadokami K. 2021. Occurrence and ecological risks of 156 pharmaceuticals and 296 pesticides in seawater from mariculture areas of Northeast China. *Sci Total Environ* 792, 148375. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148375>.
- Zhao L, Yang M, Yu X, Liu L, Gao C, Li H, Fu S, Wang W and Wang J. 2023. Presence and distribution of triazine herbicides and their effects on microbial communities in the Laizhou Bay, Northern China. *Mar Pollut Bull* 186, 114460. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.114460>.