

해양산업시설 배출 위험·유해물질의 해수 분석법 개발 – 퍼지엔트랩/GC-MS 적용

정현주¹ · 강제혁¹ · 김나영¹ · 김기범^{2,*}

¹경상국립대학교 해양환경공학과 대학원생

²경상국립대학교 해양환경공학과 교수

Development of Analytical Method for Hazardous and Notorious Substances from Marine Industrial Facilities into Seawater – Application of Purge and Trap/GC-MS

Hyeonju Jung¹, Je Hyeok Kang¹, Na Yeong Kim¹, and Gi Beum Kim^{2,*}

¹Graduate student, Department of Marine Environmental Engineering, Gyeongsang National University, Tongyeong 53064, Korea

²Professor, Department of Marine Environmental Engineering, Gyeongsang National University, Tongyeong 53064, Korea

요 약

해양산업시설에서 배출된 위험·유해물질(클로로포름, 벤젠, 톨루엔, 디브로모클로로메탄, *p,m*-자일렌, *o*-자일렌)의 해수 분석법을 제시하고자 기존 담수 환경 분석법의 해수에 대한 적용 가능성을 확인하였다. 통영 비진도 근처의 해수를 가열처리한 후 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32% 염분구배로 희석하여 분석법에 있어서 염분 영향을 파악하였다. 염분도는 대부분 분석대상물질의 회수율에 대부분 유의미한 영향($p < 0.05$)을 보였다. 따라서 해수에 기존 담수 분석법인 퍼지엔트랩/GC-MS법을 적용하기 위해서는 정확한 추가 실험을 통해 염분에 대한 보정이 요구된다. 본 연구에서는 해양산업시설에서 해수로 유입되는 것으로 밝혀진 6종의 화학물에 대한 정확도, 정밀도, 정량한계, 방법검출한계 값을 산출하였으며, 몇몇 해양산업시설 주변 해역 및 통영 연안 등의 현장 시료에 대한 잔류농도를 제시하였다.

Abstract – We aimed to propose a seawater analysis method for hazardous and notorious substances (HNS) discharged from marine industrial facilities (chloroform, benzene, toluene, dibromochloromethane, *p,m*-xylene, *o*-xylene) and confirm the applicability of existing freshwater environmental analysis methods to seawater. After heating seawater collected from Bijindo in Tongyeong, it was diluted with a distilled water to various salinity such as 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, and 32% to determine the effect of salinity on the analysis. The recovery of the target compounds mostly showed statistically significant differences ($p < 0.05$) depending on the salinity. Therefore, for the application of the method for water quality pollution using purge-and-trap/GC-MS to seawater, additional experiments are required for the correction related to salinity. In this study, we determined the accuracy, precision, limits of quantification, method detection limits for six HNS in seawater and presented their residual concentrations in the vicinity of various marine industrial facilities and Tongyeong coastal area.

Keywords: Purge and Trap(퍼지엔트랩), Marine Industrial Facility(해양산업시설), Hazardous and Noxious Substance(위험유해물질), Seawater(해수), Salting-out Effect(염석효과)

1. 서 론

급속한 인구 증가는 도시화와 산업화 활동과 함께 각종 산업공정 과정에서 중금속, 살충제, 폴리염화비페닐(polychlorinated biphenyls,

PCBs), 다환방향족탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs), 다이옥신(PCDD/Fs), 휘발성유기화합물(volatile organic compounds, VOCs), 이산화황(SO₂) 등과 같은 잔류성과 유독성을 지닌 다양한 화학물질들이 발생한다(Jurdakova *et al.*[2008]).

위험·유해물질(hazardous and noxious substances, HNS)은 국제

*Corresponding author: kgb@gnu.ac.kr

해사기구에서 규정한 총 540 여종의 물질로써 장단기적으로 해양 생물과 생태계에 위대한 영향을 미칠 수 있어 국경 간의 이동이 원칙적으로 금지된 물질을 말한다. 연간 HNS의 사용량이 증가함에 따라 수계 배출량도 증가하고 있으며(Ministry of Environment[2016]), 최종적으로 해양에 냉각수 및 온배수와 혼합되어 방류된다. HNS에 관한 육상환경에서의 법규는 적합하게 구비되어 규제가 이루어지고 있지만(Kim *et al.*[2015]), 해양환경에서는 해양환경관리법의 규정이 주로 선박으로부터의 오염규제에 초점이 맞추어져 있다(Kim[1998]). 국외 현황을 살펴보면 미국과 일본을 비롯한 선진국들의 경우에는 이미 해양환경으로 유입되는 HNS를 규제하고 있어(Choi *et al.*[2020]; Lee[2007]; Yun[2016]), 해양으로의 배출이 감소하고 있다. 그러므로 우리나라에서도 해양산업시설로부터 해양으로 유입되는 HNS에 대한 적합한 규제를 하려면 해양산업시설에서 해양으로 장기간 지속적 또는 직접적으로 유출되는 HNS에 대한 실태 조사 및 영향평가 기술에 관한 연구 개발이 필요하다. 이는 육상 환경이 아닌 해양환경에 적합한 모니터링 기술 개발 및 관련 법제도 마련이 필요하다는 점을 시사한다(Cho *et al.*[2017]; Kim *et al.*[2018]; Song *et al.*[2022]). 따라서 본 연구에서는 사전조사에서 해양산업시설의 배출영향해역에서 광범위하게 검출되는 HNS 중 기존 해수공정시험기준에 포함되지 않은 클로로포름, 벤젠, 톨루엔, 디브로모클로로메탄, *p,m*-자일렌, *o*-자일렌 항목에 대해 해양환경에 맞는 분석법을 확립하고자 하였다.

액상 시료에서의 이들 6가지 화합물 분석법에는 헤드스페이스법(static headspace extraction, SHE), 퍼지엔트랩법(purge and trap), 멤브레인 추출(membrane extraction), 고체상 미량추출법(solid-phase microextraction, SPME)이 있으며(Chary and Fernandez-Alba[2012]; Stashenko and Martinez[2007]; Yu and Li[2021]), 이 중 퍼지엔트랩법은 국내 담수 분석법으로 가장 많이 이용되고 있다. 수질오염 공정시험기준과 먹는물수질공정시험기준에서는 매우 흔탁한 시료를 제외한 지표수, 먹는물, 샘물, 염지하수 등에 적용 가능하다고 제시되어 있어 본 연구에서는 이를 해수에 적용하였다. 분석은 크게 퍼지 단계, 트랩 단계, 탈착 단계 순으로 진행된다. 퍼지 단계는 액상 시료에 불활성 가스를 불어 넣어 시료로부터 이 화합물들을 추출한다. 트랩 단계는 추출된 화합물을 트랩관으로 이동시킨 후 흡착 및 농축시킨다. 마지막으로 탈착 단계는 트랩에 흡착된 미량의 수분을 제거한 후, 순간적으로 고온의 열을 가해 화합물을 열-탈착시켜 기체 상태로 분석기기에 주입한다. 이는 액상 시료에만 적용할 수 있다는 단점이 있지만, 낮은 검출한계와 높은 회수율 및 감도를 가진다는 것이 장점이다(Ketola *et al.*[1997]; Zoccolillo *et al.*[2005]). 일반적으로 퍼지엔트랩(Purge and Trap)/가스크로마토그래피-질량분석법(Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS)은 극미량의 화합물까지 정량-정성분석을 할 수 있는 방법으로 많이 사용되고 있다(Fialkov *et al.*[2007]).

본 연구에서는 담수와는 다르게 해수의 염분효과를 확인하기 위해 희석된 해수에 일정량의 혼합표준물질을 주입하고 각 염분도에서 회수율을 비교를 통해 염분 보정 없이도 기존 분석법을 그대로 해

수에 적용 가능한지 파악하였다. 해수에 적용하였을 때 정도관리를 위해 정확도, 정밀도, 정량한계, 그리고 방법검출한계를 산출하였다. 또한 통영 연안 내 강구안, 동호항, 비진도 주변 해역 그리고 국내 연안에 위치한 해양산업시설의 방류구와 주변 해역에서의 표층 해수를 채수하여 현장 시료 적용 가능성에 대해 검증하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 시약 및 분석대상화합물

본 연구에서는 분석대상화합물로 해양산업시설에서 자주 검출되어 전문가 자문단에서 방류형 관리물질로 지정한 화합물 중 클로로포름(chloroform), 벤젠(benzene), 톨루엔(toluene), 디브로모클로로메탄(dibromochloromethane), *p,m*-자일렌(*p,m*-xylene), *o*-자일렌(*o*-xylene)으로 총 6개의 화합물을 연구대상물질로 선정하였다. 분석을 위한 기기 내부표준물질(internal standard, IS)인 1,2-디클로로벤젠-*d*₄(1,2-dichlorobenzene-*d*₄)와 분석대상화합물을 포함하는 100 µg/mL의 혼합표준액을 Sigma-Aldrich에서 구입하였으며, 분석 시에는 100 mL 정용 플라스크에 표준 원액 1 mL를 넣고 정제수로 표선까지 채운 희석액(1 µg/mL)을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 시료 채수

해수와 담수의 가장 큰 차이는 염분도이다. 따라서 담수와의 정확한 비교를 위하여 분석대상물질의 농도가 낮을 것으로 예상되는 해역을 선정하였다. 해양환경공단에서 수행하는 해양환경측정망 관측 자료(Ministry of Oceans and Fisheries[2017])를 참고하여 생태기반 수질등급지수(water quality index, WQI)가 연평균 1등급인 통영 연안 비진도 해역을 대상으로 하였다. 채수기를 사용하여 표층 아래 1 m 지점에서 세제, 수돗물, 메탄올, 증류수 순으로 세척한 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 병에 채수하였다. 운반 시 폴리에틸렌 지퍼백에 넣어 시료의 오염을 최소화하였고 해수 시료는 분석 전까지 -20 °C에서 냉동 보관하였다.

2.2.2 염분도 영향 확인

비진도 해역에서 채수한 해수를 분석 전 가열기를 이용하여 100°C 이상에서 충분한 가열을 통해 해수 내 잔존할 수 있는 대상물질을 휘발시킨 후 사용하였다. 비진도 해수의 염분도는 32‰로 측정되었으며, 염분도 차이에 따른 영향을 확인하기 위하여 비진도 해수와 정제수를 일정 비율로 넣어 염분도가 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32‰이 되도록 희석하였다. 분석에 사용된 시료는 혼합표준물질(1 µg/mL)을 1000 µL씩 주입하여 최종 농도를 25 µg/L로 하였으며 같은 조건으로 2반복 실험을 2회 수행하였다. 모든 시료는 헤드스페이스를 없애기 위하여 적정 염분농도별로 제조된 해수를 40 mL 분석용 바이알에 넘치도록 부어준 후 격막이 있는 뚜껑을 닫았으며 공기방울이 존재하면 다시 제조하였다.

2.3 현장 시료 분석

분석용 바이알은 사용하기 전에 초음파추출기를 이용하여 불순물을 제거한 후, 메탄올과 초순수로 세척하여 클린벤치에 건조시켰다. 이후 뚜껑을 닫아 전용 거치대에 넣고 폴리에틸렌 지퍼백으로 이중 포장하여 보관하였다. 조사 정점은 2022년 8월 국내 해양산업 시설 주변 해역 및 방류구 9곳, 2023년 4월 통영 강구안 5곳, 동호항 5곳, 비진도 주변 해역 1곳으로 설정하여 채수하였다. 시료 채수 시 분석용 바이알을 이용하였으며 넘치도록 담고 가능한 빨리 뚜껑을 닫은 후 뒤집어서 공기방울의 유무를 확인하였다. 공기방울이 존재하면 시료를 다시 채수를 수행하였고, 냉장보관 전 운반시 뒤집은 상태로 포장하는 등 시료 내 분석대상물질의 휘발과 오염에 유의하였다. 모든 현장 시료는 모두 분석 전까지 4°C에서 냉장보관 하였다. 분석대상화합물 특성상 휘발성이 강해 손실을 줄이기 위해서는 채수 후 바로 분석하는 것이 가장 좋으며, 최대 2주 내로 분석을 수행하였다.

2.4 기기분석 조건

모든 시료는 퍼지엔트랩(Lumin 15-2500-200)/GC-MS(Agilent

7890B gas chromatography/5977B mass spectrometry)를 이용하여 정량·정성 분석하였다. 컬럼은 DB-624(60 m × 0.25 mm × 1.40 μm film thickness)(Agilent Technologies J&W Scientific, USA), 운반기체는 99.999%의 고순도 헬륨을 사용하였고, 유속은 1.0 mL/min로 설정하였다. 시료주입방법은 분할 주입법(split)으로 20:1의 분할비로 하였으며, 분당 20 mL로 유지하였다. 시료주입구 온도는 250°C로 설정하였다. 오븐 온도는 40°C에서 시작하여 5분간 유지시킨 후 분당 10°C로 190°C까지 상승시키고, 분당 15°C로 240°C까지 승온 후 1분간 유지시켰다. 질량분석기에서는 특정 질량의 이온만을 선택하여 검출하는 방법인 선택적 이온 모니터링(SIM mode)을 이용하여 Fig. 1과 같은 크로마토그램을 구하였고, Table 1에 기재된 화합물의 정량·정성 이온값을 통해 분석하였다. *p*-자일렌과 *m*-자일렌은 분리가 되지 않아 *p,m*-자일렌으로 표기하였다.

2.5 자료질 검정(Quality Assurance/Quality Control)

정도관리는 수질오염공정시험기준과 먹는물수질오염공정시험기준에 따라 수행하였다(Table 2). 검정곡선은 표준물질을 첨가하여 5개 이상의 단계별 농도로 작성하였다. 방법검출한계와 정량한

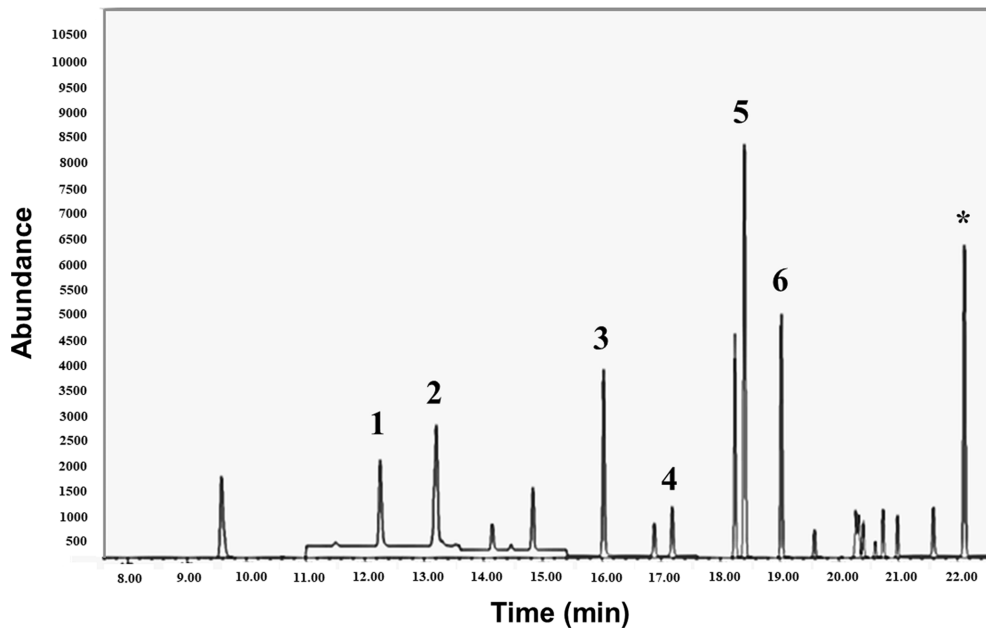


Fig. 1. Chromatogram of 30 µg/L target compounds in purified water for peak identification: 1) Chloroform, 2) Benzene, 3) Toluene, 4) Dibromochloromethane, 5) *p,m*-Xylene, 6) *o*-Xylene, *) 1,2-Dichlorobenzene-*d*₄ (IS)

Table 1. Physico-chemical property of target compounds

Compounds	Molar Formula	Molar Mass	Quantifier	Qualifier	Boiling Point	Solubility in water	Vapor Pressure
	-	g·mol ⁻¹	m/z	m/z	°C	g·L ⁻¹ (20 °C)	kPa (20 °C)
Chloroform	CHCl ₃	119.37	83	47, 85	61.2	0.809	25.9
Benzene	C ₆ H ₆	78.12	78	77	80.1	0.6	12.7
Toluene	C ₇ H ₈	92.15	91	92	110.6	0.52	2.8
Dibromochloromethane	CHBr ₂ Cl	208.28	129	127, 131	120	2.7	0.7
<i>p,m</i> -Xylene	C ₈ H ₁₀	106.17	106	91, 77	138.4-139.1	0.162-0.198	0.8-0.9
<i>o</i> -Xylene	C ₈ H ₁₀	106.17	106	91, 77	144.4	0.178	0.7
1,2-Dichlorobenzene- <i>d</i> ₄	C ₆ D ₄ Cl ₂	151.02	152	115, 150			

Table 2. QA/QC value (Ministry of Environment [2011]; Ministry of Environment [2017])

QA/QC	Water Quality Standards for drinking water in Korea[2011]	Method for Water Quality Pollution [2017]
Limit of Quantification	0.0005-0.001 mg/L	0.001 mg/L
Calibration curve	$R^2 \geq 0.98$ or RSD of Response Factor $\leq 25\%$	$R^2 \geq 0.98$ or RSD of Response Factor $\leq 25\%$
Precision	RSD within $\pm 25\%$	RSD $\leq 30\%$
Accuracy	75-125%	75-125%

RSD; Relative standard deviation

계는 분석기기의 최소 검출 농도를 확인하기 위한 지표로서 일반적으로 반복 시료 7개 간의 표준편차 값에 3.143과 10을 각각 곱하여 나타내었다(Water Pollution Standard Method[2017]). 본 연구에서는 방법검출한계(method detection limits, MDLs)와 정량한계(limits of quantification, LOQs)를 측정하기 위해 수질오염공정시험기준의 정량한계 정도관리 목표값인 1 µg/L가 되도록 정제수에 표준물질을 첨가한 시료 7개를 분석하여 값을 도출하였다. 정확도 및 정밀도 확인을 위하여 검정곡선의 중간 농도인 30 µg/L가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 6개를 분석하였다. 최종적으로 기기 분석 직전에 기기내부표준물질을 주입하여 기기 감도에 따른 보정을 통해 회수율을 산정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 QA/QC

분석대상물질 6종에 대한 결정계수(R^2)는 클로로포름 0.99, 벤젠 0.98, 톨루엔 0.98, 디브로모클로로메탄 0.99, *p,m*-자일렌 0.99 그리고 *o*-자일렌 0.99로 확인되었다(Fig. 2).

방법검출한계, 정량한계, 정확도 및 정밀도는 Table 3에 기재하였으며, 정확도는 정도관리 목표 기준값인 75%~125%, 정밀도는

25% 범위내로 Fig. 3을 통해 먹는물수질공정시험기준과 수질오염공정시험기준에 부합하는 것을 확인하였다.

방법검출한계 값은 각각 클로로포름 0.29 µg/L, 벤젠 0.15 µg/L, 톨루엔 0.16 µg/L, 디브로모클로로메탄 0.22 µg/L, *p,m*-자일렌 0.1 µg/L 그리고 *o*-자일렌이 0.05 µg/L로 확인되었다. 정량한계는 클로로포름 0.94 µg/L, 벤젠 0.48 µg/L, 톨루엔 0.51 µg/L, 디브로모클로로메탄 0.71 µg/L, *p,m*-자일렌 0.31 µg/L 그리고 *o*-자일렌 0.17 µg/L로 산출되었다.

그러므로, 대상화합물의 수질 및 수생태계 보전을 위한 배출허용기준이 10(벤젠)~700(톨루엔) µg/L인 것을 고려하면(Water Environment Conservation Act of South Korea[2021]), 해수에서의 대상물질 모니터링을 위해 퍼지엔트랩/GC-MS법은 충분한 감도를 가지는 것으로 판단되었다.

3.2 염분도 영향

선행연구에 의하면 본 연구의 대상물질과 유사한 물리화학적 특성을 가지는 휘발성 유기화합물은 염분 농도가 높아지면 염석(salting out)효과에 의해 시료 내 화합물의 증기압력이 높아져 회수율이 증가하는 경향을 보였다(Ueta *et al.*[2015]; Djozan and Assadi[1995]). 본 연구에서는 두 차례에 걸쳐 2반복 시료에 대한 서로 다른 염분

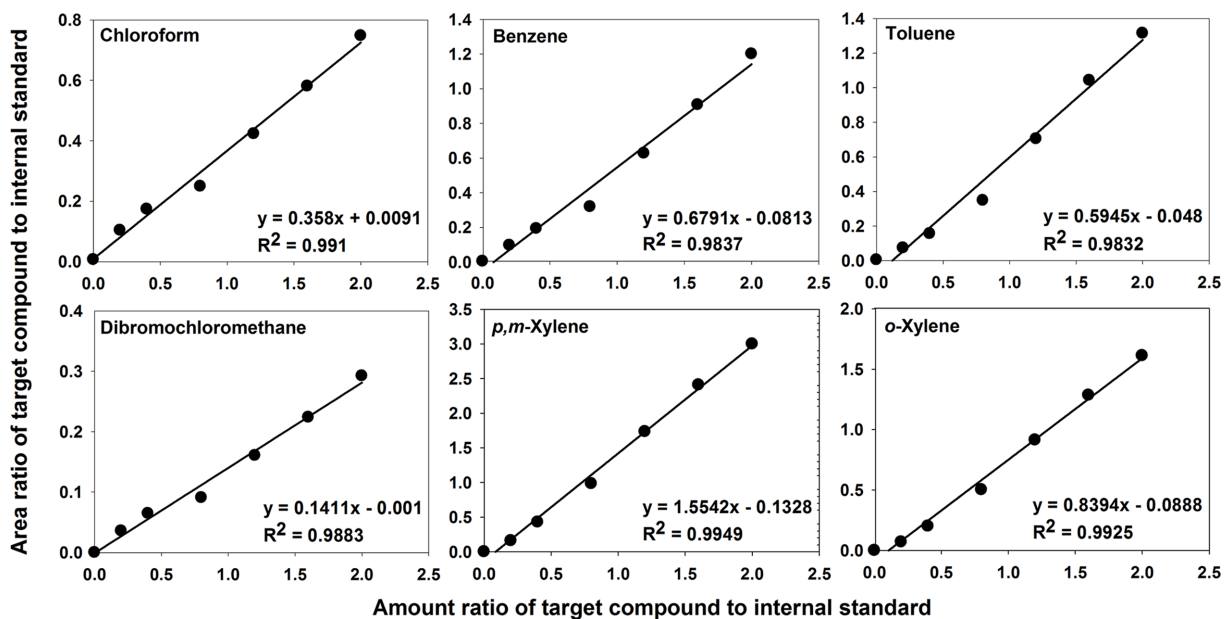


Fig. 2. Calibration curve of target compounds.

Table 3. Precision, accuracy, MDLs and LOQs of target compounds

Compounds	Precision (%)	Accuracy (%)	MDL (µg/L)	LOQ (µg/L)
Chloroform	11	120	0.29	0.94
Benzene	14	106	0.15	0.48
Toluene	14	101	0.16	0.51
Dibromochloromethane	17	107	0.22	0.71
<i>p,m</i> -Xylene	9	101	0.10	0.31
<i>o</i> -Xylene	8	102	0.05	0.17

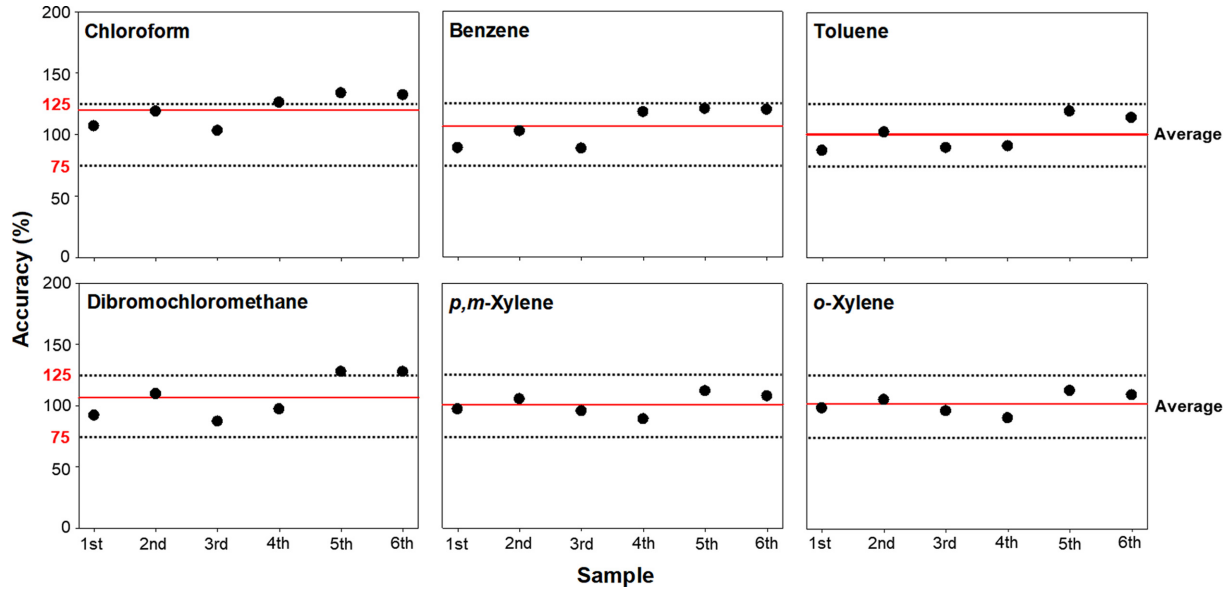


Fig. 3. Accuracy of target compounds.

농도에서 측정된 회수율에서 경향성을 확인하였다. 또한 두 변수 간의 통계처리를 통하여 유의수준(p-value)을 구하였다. 기울기(slope)는 염분도와 반복시료의 회수율 값들 간의 선형 회귀선을 통해 구

하였으며 염분도에 따른 각 화합물에 대한 회수율, p-value 그리고 기울기를 Fig. 4에 나타내었다. 클로로포름, 벤젠, 톨루엔 그리고 디브로모클로로메탄은 염분도가 높아짐에 따라 회수율이 증가하는 경

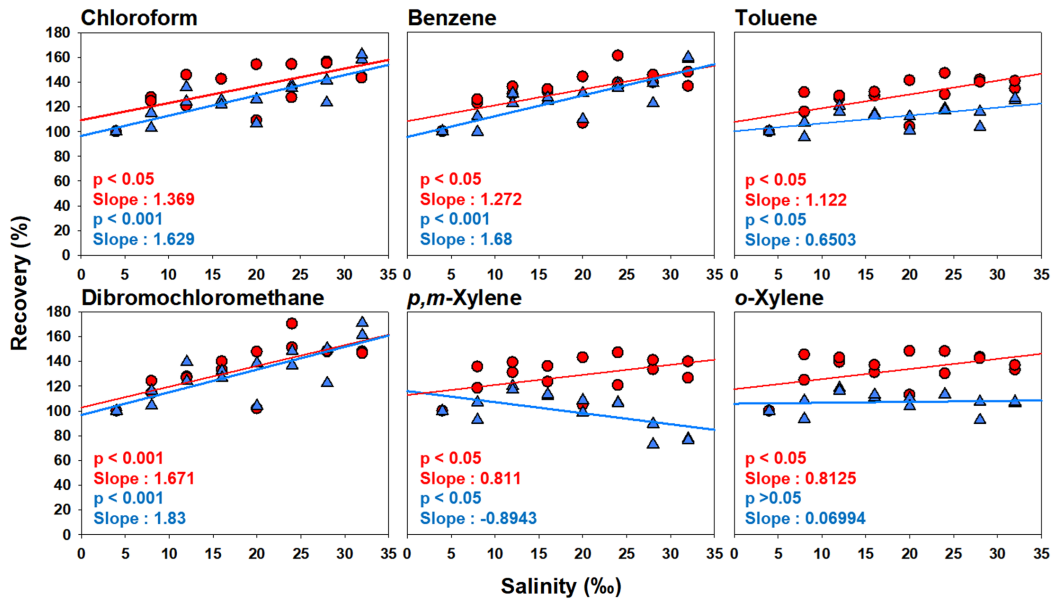


Fig. 4. Recovery rate of target compounds according to various salinity (%), red regression: 1st experiment, blue regression: 2nd experiment

향성을 보였다. 반면, *p,m*-자일렌과 *o*-자일렌은 염분도가 높아짐에 따라 회수율이 감소하거나 일정한 회수율을 유지하는 경향성을 보였다. 통계처리 결과, 분석대상화합물 6종 중 *o*-자일렌($p=0.74$)을 제외한 5개의 화합물은 모두 염분도와 회수율 간의 유의미한 영향($p<0.05$)를 보였다.

각 화합물의 회수율에 있어서 염분도의 영향이 다른 원인을 파악하고자 용해도, 끓는점, 증기압과 같은 화합물의 물리화학적 특성들과 비교하였다. 용해도를 제외한 끓는점과 증기압은 기울기(Fig. 4)와 특징적인 관계성이 나타나지 않았다. 화합물 6종에서의 기울기와 용해도 간의 관계를 Fig. 5에 나타내었다. 이를 통해 용해도가 클수록 기울기가 커지다가 용해도가 1 g/L 이후에는 기울기 변화가 나타나지 않는다는 것을 확인하였다. 이는 용해도가 클수록 물에 더 많이 용존상태로 존재할 수 있지만, 염분도가 높아짐에 따라 염석효과로 인해 용해도가 낮아져 휘발이 용이하게 되므로 회수율이 증가한 것으로 해석되어진다. 다시 말해, 화합물의 물리화학적특성 중 용해도가 일정 수준(1 g/L)까지는 분석대상물질의 회수율을 증가시켰으며, 그 이후로는 더 이상 영향을 보이지 않음을 알 수 있다. 두 번의 실험을 통해 *p,m*-자일렌과 *o*-자일렌을 제외한 4개 화합물의 경우에는 동일한 경향성을 갖지만, *p,m*-자일렌과 *o*-자일렌은 다른 화합물에 비해 기울기가 크게 차이이며 일정한 경향성을 보이지 않았다(Fig. 5). 본 연구를 통해 해수에서 대상물질의 정확한 농도 측정을 위해서는 염석효과를 고려하여 농도보정을 하여야 하므로 추가적인 연구가 수행되어야 할 것으로 판단된다.

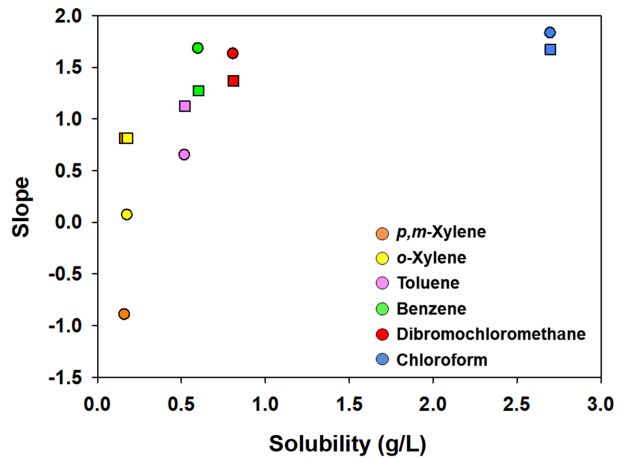


Fig. 5. Correlation between slope and solubility, circle point; 1st experiment, square point; 2nd experiment.

3.3 현장 시료 분석

본 연구에서는 대상화합물이 어느 정도 검출되는지 확인하고자 국내 연안 해양산업시설, 통영시 주변 해역에서 표층 해수를 채수하여 퍼지엔트랩법으로 분석하였다. 각 정점에서의 분석대상화합물별 검출 농도를 Table 4에 나타내었다. 본 연구의 모든 정점에서 대부분의 화합물이 검출한계 미만의 값으로 검출되지 않았으나 해양산업시설 주변 몇몇 정점에서는 미량의 농도로 검출되었다. st-2 정점에서 벤젠이 2.17 µg/L, 톨루엔이 4.92 µg/L, st-4 정점에서는 톨루엔이 3.67 µg/L 그리고 st-6 정점에서 톨루엔이 3.26 µg/L의 농도로 검출되었다.

Table 4. Concentration of in-situ samples

Site	Concentration (µg/L)					
	Chloroform	Benzene	Toluene	Dibromochloromethane	<i>p,m</i> -Xylene	<i>o</i> -Xylene
st-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
st-2	N.D	2.17	4.92	N.D	N.D	N.D
st-3	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
st-4	N.D	N.D	3.67	N.D	N.D	N.D
st-5	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
st-6	N.D	N.D	3.26	N.D	N.D	N.D
st-7	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
st-8	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
st-9	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
TY-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
TY-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
TY-3	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
TY-4	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
TY-5	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
TY-6	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
TY-7	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
TY-8	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
TY-9	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
TY-10	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
TY-11	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D

*N.D = not detected

4. 결 론

본 연구에서는 해양산업시설에서 배출되어 방류관리물질로 선정된 화합물에 대해 피지엔트랩/가스 크로마토그래피-질량분석법의 적용가능성을 확인하였다. 자료질 검정을 수행한 결과, 방법검출한계, 정량한계, 정밀도 및 정확도는 수질오염공정시험기준 및 먹는물수질공정시험기준 정도관리 목표 기준값 내로 산출되었다. 다양한 염분농도에서의 반복분석을 통해 염분도가 대상물질의 회수율에 영향을 끼친다는 것을 보여주었다. 클로로포름, 벤젠, 톨루엔 그리고 디브로모클로로메탄은 염분도가 높아짐에 따라 회수율이 증가하는 경향성을 보였다. 반면, *p,m*-자일렌과 *o*-자일렌은 염분도가 높아짐에 따라 회수율이 감소하거나 일정한 회수율을 유지하는 경향성을 보였다. 보다 정확한 상관관계 파악을 위해 두 변수 간의 통계처리 후 염분도와 회수율의 관계식에서 유의수준을 확인하였다. 분석대상화합물 6종 중 *o*-자일렌($p=0.74$)을 제외한 5개의 화합물은 모두 p -value가 0.05 이하로 유의미한 영향을 보였다. 대상화합물의 용해도에 따라 염분도의 영향 여부가 결정되었다. 용해도 1 g/L까지는 용해도 증가에 따라 회수율이 증가하였으며, 이 용해도를 초과하면 더 이상 회수율에 영향을 주지 않았다. 본 방법을 해양산업시설과 청정해역 주변에서 채취한 현장 시료에 적용한 결과, 산업시설 주변 일부 정점에서만 벤젠과 톨루엔이 미량 검출되었으며, 청정해역 주변에서는 전혀 검출되지 않는 것을 확인하였다. 산업이 발달함에 따라 HNS의 사용이 증가하고, 이와 관련된 사고 및 처리를 위한 배출은 해결해야 할 문제이다. 따라서, 추가적인 실험을 통해 염분 보정이 가능한 방법을 고안해 낸다면 해수 중 염분도의 영향까지 고려한 보다 정확한 분석법을 확립할 수 있을 것으로 판단된다.

후 기

이 논문은 해양수산부 재원으로 해양수산과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구이다(20210660, 해양산업시설 배출 위험유해물질 영향평가 및 관리기술 개발 및 20210651, 선체부착생물 관리 및 평가 기술 개발).

References

- [1] Chary, N.S. and Fernandez-Alba, A.R., 2012, Determination of volatile organic compounds in drinking and environmental waters, *Trends Anal. Chem.*, 32, 60-75.
- [2] Choi, H.K., Ha, C.W. and Kim, B.C., 2020, A Study on the improvement of Hazardous and Noxious Substances Accidents Response System by Sea, *J. Korean Soc. Mar. Environ. Energy*, 23(3), 173-180.
- [3] Cho, H.M., Ryu, J.W., Kim, N.G. and Park, H.K., 2017, Evaluation of Improvement Plan of Early Response to HNS Spill Accident at Sea by Manual Modeling and Scenario Simulation, *J. Korean Soc. Hazard Mitig.*, 17, 357-365.
- [4] Djozan, D.J. and Assadi, Y., 1995, Optimization of the gas stripping and cryogenic trapping method for capillary gas chromatographic analysis of traces of volatile halogenated compounds in drinking water, *J. Chromatogr. A*, 697(1-2), 525-532.
- [5] Fialkov, A.B., Steiner, U., Lehotay, S.J. and Amirav, A., 2007, Sensitivity and noise in GC-MS: Achieving low limits of detection for difficult analytes, *Int. J. Mass Spectrom.*, 260(1), 31-48.
- [6] Ketola, R.A., Virkki, V.T., Ojala, M., Komppa, V. and Kotiaho, T., 1997, Comparison of different methods for the determination of volatile organic compounds in water samples. *Talanta*, 44(3), 373-382.
- [7] Kim, K.S., Gang, J.H. and Lee, M., 2015, Comparison of Response Systems and Education Courses against HNS Spill Incidents between Land and Sea in Korea, *Korean Soc. Mar. Environ. Saf.*, 21(6), 662-671.
- [8] Kim, K.W., Ryu, K.H., Lee, M.J. and Kang, W.S., 2018, A study on the necessity of strengthening HNS discharge regulation at offshore facilities and amendment of regulation law, *J. Korean Soc. Mar. Environ. Energy*, 37-48.
- [9] Kim, M.E., 1998, Present Trend of International Conventions for Marine Pollution, *J. Korean Soc. Mar. Environ. Energy*, 121-126.
- [10] Lee, B.G., 2007, National Preparedness and Response Strategy for HNS accident, *J. Korean Soc. Mar. Environ. Energy*, 39-49.
- [11] Ministry of Environment, 2016, Pollutant release and transfer register (2001-2016).
- [12] Ministry of Environment, 2017, Volatile Organic Compounds-Purge. Trap-Gas Chromatography-Mass Spectrometry, Water Pollution Standard Method, ES 04603.1b
- [13] Ministry of Environment, 2011, Volatile Organic Compounds-Purge. Trap-Gas Chromatograph-Mass Spectrometry, Water Quality Standards for drinking water in Korea, ES 05601.1a.
- [14] Ministry of Environment, 2021, The Enforcement Regulations of the Water Environment Conservation Act in South Korea.
- [15] Ministry of Oceans and Fisheries, Marine Environment Monitoring Network, <https://www.meis.go.kr/mei/observe/port.do>, 2017.
- [16] Park, S.H., Jung, J.Y., Kim, J.H. and Lee, W.T., 2015, Sampling Survey of Hazardous Water Pollutants in Industrial Wastewater Treatment Plants, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 37(10), 590-595.
- [17] Song, S.H., Oh, B.C., Kim, S.H., Lee, M.J. and Kim, T.S., 2022, Establishment of Ocean Prediction Model for Long-term Impact Assessment in Marine Industrial Facilities and Evaluation of Short-term Spread Prediction of Discharged Hazardous and Noxious Substance (HNS), *J. Korean Soc. Mar. Environ. Energy*, 25(4), 208-216.
- [18] Stashenko, E.E. and Martínez, J.R., 2007, Sampling volatile compounds from natural products with headspace/solid-phase micro-extraction, *J. Biochem Biophys Methods*, 70(2), 235-242.
- [19] Ueta, I., Mitsumori, T., Suzuki, Y., Kawakubo, S. and Saito, Y., 2015, Determination of very volatile organic compounds in

water samples by purge and trap analysis with a needle-type extraction device, *J. Chromatogr. A*, 1397, 27-31.

- [20] Yu, Z. and Li, Y., 2021, Marine volatile organic compounds and their impacts on marine aerosol—A review, *Sci. Total Environ*, 768, 145054.
- [21] Yun, H.Y., 2016, Present Condition and Proposals on Liability and Compensation Regimes for Pollution Damage Resulting from Offshore Plant, *Kangwon Law Review*, 49, 571.
- [22] Zoccolillo, L., Amendola, L., Cafaro, C. and Insogna, S., 2005,

Improved analysis of volatile halogenated hydrocarbons in water by purge-and-trap with gas chromatography and mass spectrometric detection, *J. Chromatogr. A*, 1077(2), 181-187.

Received 23 February 2023

1st Revised 12 April 2023, 2nd Revised 4 August 2023

Accepted 8 August 2023