

Original Article

자유용존상 PAHs 측정을 위한 *ex-situ* 실험법 최적화 및 현장적용

정다영¹ · 장유리¹ · 이효진² · 정해진¹ · 김나영³ · 원종호⁴ · 김기범^{5,†}

¹국립경상대학교 해양시스템공학과 대학원생

²국립수산과학원 해역이용영향평가센터 해양수산연구사

³국립경상대학교 해양환경공학과 대학원생

⁴해양환경공단 해양수질팀 대리

⁵국립경상대학교 해양환경공학과 교수

Optimization of *Ex-situ* Experiment and Application in Contaminated Sediment for Determination of the Freely Dissolved Concentration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

Da Yeong Jeong¹, Yu Lee Jang¹, Hyo Jin Lee², Hae Jin Jeong¹, Na Yeong Kim³,
Jong Ho Won⁴, and Gi Beum Kim^{5,†}

¹Graduate Student, Department of Ocean System Engineering, Gyeongsang National University, Tongyeong 53064, Korea

²Oceans and Fisheries Researcher, Marine Environmental Impact Assessment Center,
National Institute of Fisheries Science, Busan 46083, Korea

³Graduate Student, Department of Marine Environmental Engineering, Gyeongsang National University,
Tongyeong 53064, Korea

⁴Assistant Manager, Marine Environment Monitoring Team, Korea Marine Environment Management Corporation,
Busan 49111, Korea

⁵Professor, Department of Marine Environmental Engineering, Gyeongsang National University, Tongyeong 53064, Korea

요 약

다환방향족탄화수소(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)화합물의 농도를 측정하는 기존의 방법은 Soxhlet 추출법으로서 퇴적물 내 블랙카본(black carbon) 또는 수트(soot) 등에 강하게 흡착되어 생물에 이용되어질 수 없는 형태까지 포함하는 총농도(total concentration, C_{total})로 생물독성이나 생물 농축을 과대평가할 수 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해 PAHs의 생물이용성 농도만을 측정할 수 있는 수동형 채집기 방법이 개발되어져 왔다. 생물이용성 PAHs를 가장 정확하게 측정할 수 있는 방법은 현장 노출(*in-situ*) 실험이지만, 오랜 현장노출시간에 따른 수동형 채집기(*passive sampler*)의 유실과 해양생물의 부착 및 긴 평형도달시간 등의 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 예비 실험을 통해 현장에서 채취한 퇴적물에 수동형 채집기를 노출하여 평형도달시간을 단축할 수 있는 실험실 내(*ex-situ*) 실험법을 최적화하였고, 180 rpm, 10일이라는 최적 조건을 설정할 수 있게 되었다. 이러한 최적화 조건으로 실제 오염퇴적물에 적용한 결과 퇴적물 공극수 내 용존상 농도(dissolved concentration, $C_{dissolved}$) 중 자유용존상 농도(freely dissolved concentration, C_{free})가 차지하는 비율은 약 1~9% 정도로 나타났다. 본 연구에서는 국내 최초로 오염퇴적물 공극수에서의 자유용존상 농도(C_{free})를 측정하여 제시함으로써 퇴적물의 총 농도(C_{total})는 높더라도 실제 생물에 이용되어지는 자유용존상 농도(C_{free})는 매우 낮을 수 있음을 확인하였고, 이에 따라 해양 퇴적물의 위해도를 보다 더 정확하게 평가하기 위해서는 수동형 채집기를 활용해 자유용존상 농도(C_{free})의 측정이 필요할 것으로 판단되었다.

Abstract – The conventional method of measuring the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) is Soxhlet extraction. This method can extract all forms of PAHs including even what cannot be bio-available for organisms because of strong adsorption on black carbon or soot in the sediment. So it may overestimate the actual biological effect or bioaccumulation. Therefore, passive sampling methods (PSMs) have been

†Corresponding author: kgb@gnu.ac.kr

developed to measure only bioavailable PAHs. The best way to measure bioavailable PAHs is *in-situ* method, but there are many problems such as the loss of passive sampler and the biofouling according to long exposure time. In this study, we tried to optimize the *ex-situ* method to shorten the equilibrium time by exposing the passive sampler to sediments under various conditions in the laboratory. From the preliminary experiments, we set optimum conditions for 180 rpm and 10 days to equilibrate between passive sampler and sediments. As a result of application in the contaminated sediments, the ratio of the freely dissolved concentration (C_{free}) to the dissolved concentration ($C_{dissolved}$) in the sediment pore water was about 1~9%. Although the total concentration (C_{total}) of PAHs in the sediment is high, the freely dissolved concentration (C_{free}) bioavailable for organisms may be very low. This result suggested that the measurement of freely dissolved concentration (C_{free}) using passive sampler should be necessary.

Keywords: Freely dissolved concentration(자유용존상 농도), Low density polyethylene(저밀도 폴리에틸렌), Passive sampler(수동형 채집기), Polycyclic aromatic hydrocarbons(다환방향족탄화수소), Sediment(퇴적물), *Ex-situ*(실험실 실험)

1. 서 론

퇴적물은 인간 뿐만 아니라 해양생태계 내 다양한 생물에 잠재적으로 이용될 수 있는 유기오염물질의 저장소로 여겨지며(Burgess *et al.*[2013]; Douben[2003]; Wenning[2005]), 인간에 의해 생산되고 사용되어진 수많은 소수성 유기 화합물(hydrophobic organic compounds, HOCs)로 인해 오염되어져 있다(Apell and Gschwend [2016]). 특히 석탄, 원유 및 타르의 주요 독성성분인 다환방향족탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)는 대기 오염과 도시 및 산업 폐수 배출을 통해 해양환경에 유입되는 대표적인 소수성유기오염물질로, 입자상과의 강한 결합으로 퇴적물에 오랜 시간 잔류하며 발암성을 가지고 있어 주요 관리 대상 물질로 지정되어 있다(Lang *et al.*[2015]).

일반적으로 퇴적물에 대한 평가(sediment quality assessment)는 퇴적물의 총 농도(total concentration, C_{total}) 또는 유기탄소로 보정되어진 농도(organic carbon normalized concentration, C_{oc})를 기반으로 이루어져 왔다(Ghosh *et al.*[2014]; Tuncel and Topal[2015]; Walker[2014]). 하지만 흡착성이 높은 블랙카본(black carbon)이나 수트(soot)와 같은 유기탄소가 존재하는 경우 퇴적물 내 오염물질의 농도로부터 해당 지역에 서식하고 있는 저서생물에 축적된 체내농도의 예측은 부정확하였으며(Apell and Gschwend[2014]; Friedman and Lohmann[2014]; Mayer *et al.*[2014]), 생물 독성 영향은 퇴적물의 총 농도가 아닌 공극수 내 자유롭게 용존 되어있는 농도(freely dissolved concentration, C_{free})에 더 의존하는 것으로 나타났다(Lydy *et al.*[2014]). 또한, 기술적으로는 해수나 공극수를 여과한 후 입자상과 용존상을 나누어 입자상/용존상 농도를 구분할 수는 있지만, 생물 이용성면에서 볼 때 자유용존상 농도가 유기탄소로 보정되어진 농도로부터 퇴적물 내 유기탄소와 물 간의 분배계수(organic carbon-water partition coefficient, K_{oc}) 값을 이용하여 예측된 용존상 농도(dissolved concentration, $C_{dissolved}$)보다 훨씬 더 큰 의미를 가진다. 따라서 1990년대부터 자유용존상 농도를 측정하기 위해 자유용존상 오염물질만을 흡수하는 생체모방형 장치인 수동형 채집기(passive sampler, PS)가 개발되어졌다(Cui *et al.*[2013]; Gschwend

et al.[2011]; Jang *et al.*[2019]; Lee *et al.*[2019]; Lohmann[2012]; Yates *et al.*[2013]).

수동형 채집기로부터 퇴적물 공극수 내 자유용존상 농도를 측정할 수 있는 방법은 현장에 수동형 채집기를 직접 노출하는 방법(*in-situ*)과 현장에서 시료를 채취해 실험실에서 노출하는 방법(*ex-situ*)이 있다. 수동형 채집기를 *in-situ* 방법으로 노출할 경우 평형에 도달하는 시간이 오래 걸리는 반면(Apell and Gschwend[2016]), *ex-situ* 방법은 실험실에서 수동형 채집기를 퇴적물에 노출하는 동안 교반함으로써 오염물질의 흡수속도를 증가시켜 상대적으로 짧은 노출 기간에도 자유용존상 농도 측정이 가능하다. 이러한 장점으로 국외에서는 수동형 채집기로 사용되는 폴리머의 성능을 비교하고, 퇴적물 공극수 내 자유용존상 농도를 측정하기 위하여 *ex-situ* 방법을 적극적으로 활용하고 있다(Endo *et al.*[2017]; Jonker *et al.*[2018]). 예를 들어 Hawthorne *et al.*[2011]은 폴리옥시메틸렌(polyoxymethylene, POM)의 두께에 따른 평형도달시간을 측정하였을 때 두께가 얇을수록 평형에 도달하는 데 걸리는 시간이 단축되는 것을 확인하였다. 두께 75 μm 인 POM을 교반속도 120 rpm으로 퇴적물에 *ex-situ* 노출한 결과, 저분자 화합물인 naphthalene은 중분자 화합물인 benzo[b+k]fluoranthene보다 평형도달시간이 비교적 짧았으며, 두 화합물 모두 14-21일에는 평형에 도달한 것을 확인하였다. 또한, 평형도달시간은 두께뿐만 아니라 교반속도를 조정함으로써 단축시킬 수 있다. 그 예로 Smedes *et al.*[2013]은 현탁액을 교반하면 수동형 채집기의 물경계층(water boundary layer) 두께가 얇아져 화합물이 퇴적물에서 수동형 채집기로 더 빨리 확산될 수 있다고 설명하였다.

따라서 본 연구에서는 기존 문헌의 *ex-situ* 실험법을 참고하여, 비교적 두께가 얇고 실험법이 간단한 저밀도 폴리에틸렌(low density polyethylene, LDPE)을 16 PAHs 혼합물이 첨가된 퇴적물에 각기 다른 교반속도로 노출함으로써 PAHs의 평형도달시간을 단축시킬 수 있는 실험 조건을 최적화하였다. 또한, 퇴적물 내 공극수에서의 용존상 농도를 측정 및 자유용존상 농도와 비교함으로써 생물에 실질적으로 이용되어지는 정도를 확인하고자 하였다. 마지막으로 최적화된 조건을 토대로 실제 오염퇴적물에 *ex-situ* 실험법을 적용하여 국내 최초로 오염퇴적물 내 공극수에서의 자유용존상 농도 값을 제시하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 수동형 채집기 및 분석대상물질

본 연구에 쓰인 수동형 채집기는 두께가 25.4 μm 인 LDPE로 Covalence(Minneapolis, MN, USA)에서 구입하였다. LDPE는 다이클로로메테인(dichloromethane, DCM), 메탄올, 초순수 순서로 각각 15분간 3번씩 초음파 추출하여 불순물을 제거하였다. 세척된 LDPE는 후드에서 건조 후 실험 전까지 냉동보관하였다.

본 연구의 분석 대상 화합물은 16 EPA PAHs(naphthalene [NAP], acenaphthylene [ACE], acenaphthene [ACN], fluorene [FLU], phenanthrene [PHE], anthracene [ANT], fluoranthene [FLR], pyrene [PYR], benz[a]anthracene [BaA], chrysene [CHR], benzo[b]fluoranthene [BbF], benzo[k]fluoranthene [BkF], benz[a]pyrene [BaP], indeno[1,2,3-cd]pyrene [IP], dibenz[a,h]anthracene [DA], benzo[ghi]perylene [BP])으로 AccuStandard (New Haven, USA)에서 구매하였다.

2.2 *Ex-situ* 실험

Ex-situ 실험시 주의해야 할 점은 수동형 채집기가 퇴적물 시료에 노출되어 유기오염물질을 흡수하더라도 평형에 도달했을 때의 퇴적물 내 오염물질 농도는 초기 농도와 크게 차이 나지 않아야 한다는 것이다. 오염물질이 수동형 채집기에 흡수되어 퇴적물에서의 농도가 일정 비율 이상 감소하게 되는 화학물질 고갈(depletion)이 발생하면, 측정된 자유용존상 농도 값은 실제 환경에서의 값보다 낮아지게 된다(Ghosh *et al.*[2014]). 따라서 이러한 화학물질 고갈을 막기 위해 수동형 채집기의 무게(m_{ps})와 퇴적물 내 유기탄소의 무게(m_{oc}) 비($\frac{m_{ps}}{m_{oc}}$)를 5% 이하가 되도록 설정하였다(Endo *et al.*[2017]).

1차 실험에 사용된 퇴적물은 남해군 차면에서 채취하였으며, 16 PAHs 초기 총 농도는 250 ng/g dw였다. 함수율(습식중량기준) 및 유기탄소 함량(건식중량기준)은 각각 39%, 0.65%였고(Table 1), 16 PAHs 각 화합물의 농도가 약 80 ng/g dw만큼 증가되도록 PAHs 혼합물을 첨가한 뒤 24시간동안 균질화하였다. 균질화된 퇴적물(습식중량) 약 40 g을 113 mL 갈색 광구병에 옮겨 담은 후, 부유상태가 유지되도록 초순수를 첨가하여 슬러리(함수율 80%) 형태로 만들었고(Smedes *et al.*[2013]), 미생물에 의한 분해를 방지하기 위해 아지드화 나트륨(NaN_3)을 첨가하였다. 이후 5 mg의 LDPE를 넣은 후, PAHs의 흡수속도를 높이기 위하여 교반기에서 130 rpm으로 교반하였다. 노출 후 1, 5, 10, 20, 30, 60일에 맞춰 LDPE를 회수하였고, LDPE의 표면에 붙어있는 퇴적물 입자는 증류수로 세

척 및 키포이프스를 이용해 제거하였다. LDPE를 GC 바이알에 옮긴 후 내부표준물질(naphthalene- d_8 , acenaphthene- d_{10} , phenanthrene- d_{10} , chrysene- d_{12} , perylene- d_{12})을 300 ng 첨가하였고, 약 1.5 mL의 DCM으로 15분간 초음파 추출을 세 번 반복하였다. 추출된 용액은 혼합 후 고순도 질소 가스로 농축, 헥산으로 용매를 치환한 뒤 0.5 mL까지 재농축하였다. 이후 기체크로마토그래피 내부표준물질(terphenyl- d_{14})을 첨가한 후 기기분석 전까지 냉동 보관하였다.

2차 실험에 사용된 퇴적물은 1차 실험보다 16 PAHs의 농도가 낮은 황해에서 채취하였고, 초기 총 농도는 11 ng/g dw였다. 함수율 및 유기탄소 함량은 각각 35%와 2.5%였으며(Table 1), 1차 실험 결과를 토대로 퇴적물에 첨가한 16 PAHs의 농도, 교반속도 및 노출기간 등의 조건을 보완하여 진행하였다. 평형도달시간을 보다 정확하게 파악하기 위해 퇴적물 내 16 PAHs 각 화합물의 농도를 약 300 ng/g dw만큼 증가되도록 첨가하였으며, 교반속도는 180 rpm까지 높여 진행하였다. 또한, 노출기간은 2, 5, 10, 20일로 1차 실험보다 짧게 설정하였고, 일정에 맞춰 각 처리구에서 LDPE를 회수하였다. 이후 모든 화학분석 과정은 1차 실험과 동일하게 진행하였다.

최적화된 *ex-situ* 실험법을 실제 오염퇴적물에 적용하였다. 오염퇴적물은 해양환경공단의 해양환경측정망 사업 중 농도구배가 뚜렷하게 보이는 시료들로, 예비실험으로부터 최적화된 *ex-situ* 실험법을 이용하여 공극수에서의 자유용존상 농도를 측정하였다.

2.3 퇴적물 분석

예비 실험에 쓰인 퇴적물 및 실제 오염퇴적물에서의 PAHs 농도를 측정하기 위하여 속실텍 분석하였다. 퇴적물 약 20 g을 450 $^{\circ}\text{C}$ 에서 활성화시킨 무수황산나트륨(Na_2SO_4)과 혼합하여 시료 속 수분을 제거하고, 내부표준물질을 첨가한 뒤 DCM으로 16시간동안 추출하였다. 추출액은 회전증발농축기(rotary evaporator)를 이용하여 농축한 뒤, 알루미늄(수분함량 1%)-실리카겔(수분함량 5%) 컬럼으로 정제하였다. 정제된 용액은 헥산으로 치환하여 고순도 질소 가스를 이용해 0.5 mL까지 농축하고, 기체크로마토그래피 내부표준물질을 첨가한 후 기기분석 전까지 냉동 보관하였다. 모든 시료는 3반복 분석하였다.

2.4 자유용존상 및 용존상 농도 계산

수동형 채집기를 퇴적물에 노출하면 확산(diffusion)에 의해 퇴적물 공극수 내 자유용존상 오염물질이 흡수된다(kinetic region). 이후 일정 시간이 지나 평형에 도달하게 되면 수동형 채집기와 공극수 간 오염물질의 농도가 일정(equilibrium region)하게 유지된다

Table 1. Information of experimental conditions

	Category	1 st experiment	2 nd experiment
Sediment	Water content	39%	35%
	Organic carbon content	0.65%	2.5%
Experimental conditions	Exposure period	60 days	20 days
	Shaking velocity	130 rpm	180 rpm

(Vrana *et al.*[2005]). 따라서 공극수 내 자유용존상 농도(C_{free})는 수동형 채집기와 물 간의 분배계수(passive sampler-water partition coefficient, K_{pw}) 값과 평형에 도달하였을 때의 수동형 채집기에서의 농도(C_p^∞)를 이용하여 구할 수 있다(식 (1)). 본 연구에서는 PAHs 화합물들의 K_{pw} 값을 Lao *et al.*[2019] 논문에서 인용하여 사용하였다.

$$C_{free} = \frac{C_p^\infty}{K_{pw}} \quad (1)$$

K_{pw} = 수동형 채집기와 물 간의 분석대상물질 분배계수(ng/L)/(ng/L)

C_p^∞ = 평형에 도달하였을 때 수동형 채집기에서의 오염물질 농도(ng/L)

C_{free} = 오염물질의 자유용존상 농도(ng/L)

공극수에서의 용존상 농도($C_{dissolved}$)는 기존의 속실팩 분석법으로 얻은 총 농도(C_{total})에서 유기탄소 함량으로 보정한 퇴적물의 농도(C_{OC})와 퇴적물 내 유기탄소와 물 간의 분배계수(K_{OC})를 사용하여 구하였다. 본 연구에 사용된 $\log K_{OC}$ 값은 Witt *et al.*[2009]에서 인용하였다.

$$C_{dissolved} = \frac{C_{OC}}{K_{OC}} \quad (2)$$

K_{OC} = 퇴적물 내 유기탄소와 물 간의 분석대상물질 분배계수($\mu\text{g/kg OC}$)/($\mu\text{g/L}$)

C_{OC} = 유기탄소 함량을 보정한 퇴적물의 농도($\mu\text{g/kg OC}$),

$C_{dissolved}$ = 퇴적물 공극수에서의 용존상 농도($\mu\text{g/L}$)

2.5 기기분석 및 정도관리

모든 시료는 기체크로마토그래피 질량분석기(Agilent 7890A gas chromatography/5975C mass spectrometry)를 이용하여 정량·정성 분석하였으며 칼럼은 DB-5MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 모세관 컬럼을 사용하였다. 오븐 온도는 초기 60 °C에서 2분간 유지한 뒤 300 °C까지 6 °C/min 씩 승온시킨 후 300 °C에서 13분간 유지하도록 설정하였다. 시료주입방법은 비분할모드로 하였으며, 검출방법은 특정 질량의 이온만을 선택하여 검출하는 선택적 이온 모니터링(selected ion monitoring, SIM) 모드를 이용하였다.

매 실험시 바탕시료를 포함시켜 시료와 함께 분석한 후 시료의 농도를 보정하였다. 수동형 채집기 분석시 내부표준물질의 회수율은 Table 2에 나타내었고, US EPA 관리기준인 40-120%의 범위를 만족하였다.

자료 질 검정을 위해 인증표준물질(certified reference materials; NIST-SRM 1944)로 분석한 결과, 회수율은 50~100%의 범위로 나타났다. 최적화 실험 1차 및 2차 기기분석시 BbF와 BkF는 동시용리(coeluting) 현상이 생겨 BbF/BkF로 합쳐서 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 최적화 1차 실험

1차 실험에서 PAHs 화합물별 평형도달시간을 확인하기 위해 LDPE로 흡수된 오염물질의 시간에 따른 농도 변화를 그래프로 나타내었다. 저분자 화합물($\log K_{ow} < 5$)인 NAP, ACE, ACN, FLU, PHE, ANT의 농도는 5일에 최대 흡수량을 보인 후 감소하면서 평형에 도달하였고(Fig. 1a), 중분자 화합물($5 < \log K_{ow} < 7$)인 FLR, PYR,

Table 2. Recoveries of PAH surrogate standards (%)

Surrogate standard compounds	1 st experiment	2 nd experiment	Field Application
Naphthalene-d ₈	82 ± 19	61 ± 6.6	55 ± 4.4
Acenaphthene-d ₁₀	86 ± 15	73 ± 7.8	59 ± 3.8
Phenanthrene-d ₁₀	95 ± 11	78 ± 3.7	66 ± 3.3
Chrysene-d ₁₂	107 ± 15	91 ± 4.3	82 ± 4.1
Perylene-d ₁₂	99 ± 15	88 ± 6.4	104 ± 7.1

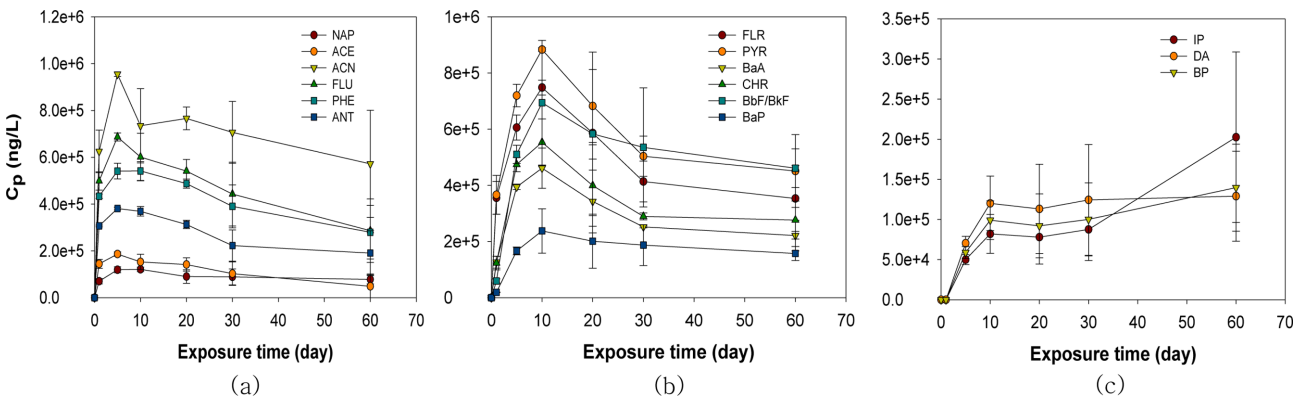


Fig. 1. Equilibrium time of 16 PAHs (1st experiment, 130 rpm); NAP, ACE, ACN, FLU, PHE, ANT (a), FLR, PYR, BaA, CHR, BbF/BkF, BaP (b), IP, DA, BP (c).

BaA, CHR, BbF/BkF, BaP의 농도 또한 10일에 최대 흡수량을 보인 후 감소하면서 평형에 도달하였다(Fig. 1b). 이는 시간이 지남에 따라 수동형 채집기에 흡수되는 오염물질의 농도가 증가하다가 일정하게 유지되며 평형에 도달하는 일반적인 경향과는 다르게 나타났다. 저분자 및 중분자 화합물에서 최대 흡수량을 보인 후 감소하는 이유는 수동형 채집기 표면에서 화합물들간의 흡착 경쟁 및 변위가 발생했기 때문으로 설명된다(Koziel *et al.*[2000]). Gao *et al.*[2019]에 따르면, 중분자 화합물은 저분자 화합물 및 고분자 화합물보다 상대적으로 더 높은 흡수속도 상수(uptake rate constant) 값을 갖는다. 따라서 수동형 채집기에 흡수되는 속도는 중분자 화합물이 가장 빠르고 저분자, 고분자 화합물 순서이다. 또한, 제거속도 상수(elimination rate constant) 값은 $\log K_{ow}$ 값이 증가함에 따라 감소하는 경향이 있으며, 이는 저분자 화합물의 감소율이 다른 화합물보다 높다는 것을 알 수 있다. 다시 말해 저분자 및 중분자 화합물은 수동형 채집기에 흡수되는 속도가 상대적으로 매우 빠르지만, 고분자 화합물의 경우 비교적 느리므로 노출기간이 경과함에 따라 수동형 채집기 내 저분자 및 중분자 화합물이 빠져나가면서 고분자 화합물로 대체되는 것이다. 하지만 이러한 현상은 화합물이 수동형 채집기로 흡수 및 방출됨에 따른 일반적인 경향으로 판단되어지고, 결과 값을 도출하는 데 있어서는 영향을 미치지 않았다. 마지막 노출기간인 60일에도 고분자 화합물($7 < \log K_{ow}$)인 IP, DA, BP의 농도는 증가하는 경향을 보였고(Fig. 1c), 이들 고분자 화합물을 제외한 13 PAHs 화합물은 편차를 고려하였을 때, 130 rpm 조건에서 30일 후 평형에 도달한 것으로 확인되었다.

생물에 실질적으로 이용되어지는 PAHs의 비율을 계산하기 위하여 *ex-situ* 방법 및 식 (1)로부터 얻은 자유용존상 농도와 기존의 퇴적물 분석법 및 식 (2)로부터 얻은 용존상 농도를 비교하였다(Fig. 2). *Ex-situ* 방법으로 얻은 PAHs 자유용존상 농도의 범위는 0.29~110 ng/L였으며, 퇴적물 분석으로 얻은 용존상 농도의 범위는 0.12~700 ng/L였다. 자유용존상 농도와 용존상 농도는 모두 저분자 화합물에서 높은 농도를 보였으며, 용해도와 높은 상관관계를 보여주었다(Fig. 3). 용존상 농도 중 자유용존상 농도가 차지하는 비율은 NAP (4%), ACN (38%), FLU (5%), PHE (13%), FLR (6%), PYR (6%), BaA (7%), CHR (12%), BbF/BkF (37%), BaP (16%)로 나타났다. ACE와 ANT의 용존상 농도 값은 각각 630, 84 ng/L로 나타났지만, 각 화합물에 대한 K_{pw} 값이 인용한 문헌에 제시되어 있지 않아 자유

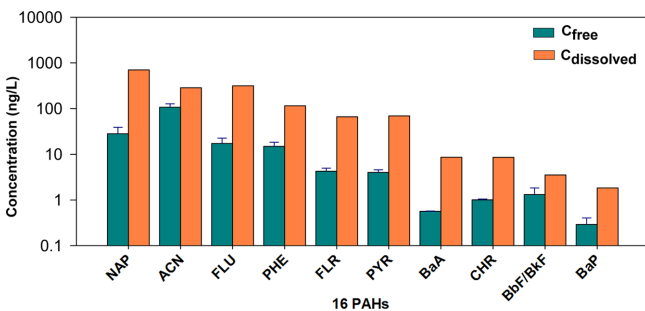


Fig. 2. Comparison C_{free} with C_{dissolved} (1st experiment).

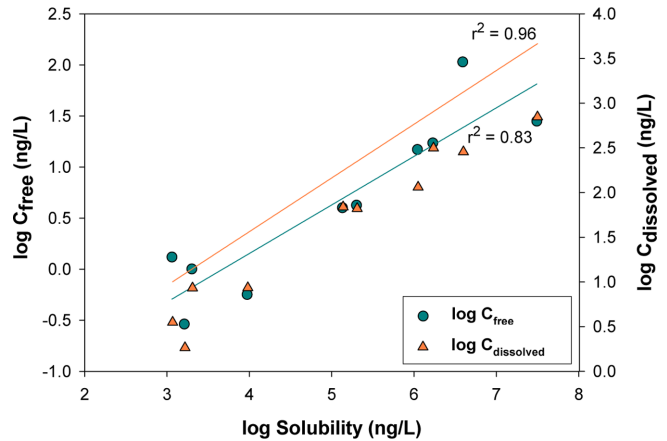


Fig. 3. log C_{free} and log C_{dissolved} according to log Solubility (1st experiment).

용존상 농도 값을 구할 수 없어 비율을 계산할 수 없었다. 또한, IP, DA, BP의 용존상 농도 값은 각각 0.43, 0.12, 0.49 ng/L이지만, 60 일의 노출에도 평형에 도달하지 않아 정확한 자유용존상 농도 값을 구할 수 없으므로 비율을 계산할 수 없었다. 하지만, 적어도 11개 PAHs 화합물의 자유용존상 농도는 용존상 농도보다 매우 낮게 나타남으로써 용존상 중 실제 생물에 이용되어지는 부분은 매우 적은 것을 확인하였다.

3.2 최적화 2차 실험

최적화 1차 실험에서 130 rpm으로 교반하였을 때, PAHs 화합물 별 평형도달시간은 30일이었다. 이를 더 단축시키고자 교반속도를 높여 고회전(180 rpm)으로 실시한 최적화 2차 실험에서 LDPE로 흡수된 오염물질의 시간에 따른 농도 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 저분자 화합물인 NAP, ACE, ACN, FLU, PHE, ANT는 노출한 지 5일 만에 평형에 도달하였고(Fig. 4a), 중분자 화합물인 FLR, PYR, BaA, CHR, BbF/BkF, BaP은 10일에 평형에 도달하였으며(Fig. 4b), 고분자 화합물인 IP, DA, BP는 마지막 노출기간인 20일에도 계속 증가하였다(Fig. 4c). 이를 통해 *ex-situ* 실험시 저분자 및 중분자 화합물의 경우 평형에 도달하기까지의 시간은 대체로 10일 정도 걸리고, 고분자 화합물의 경우 20일보다 더 오래 걸린다는 것을 알 수 있다. 최적화 1차 실험에서는 시간이 지남에 따라 C_p 가 최대 흡수량을 보인 후 감소하는 경향이 나타났지만, 2차 실험에서는 특정 시간이 지난 후 C_p 가 일정하게 유지되었다. 본 연구에서는 모든 실험에서 동일한 종류의 용기와 같은 크기를 사용하였고, 하나의 table shaker를 사용하여 용기를 교반하였기에 교반속도 이외의 다른 영향은 없었을 것으로 판단된다. 퇴적물 공극수에 수동형 채집기를 노출함에 따라 오염물질은 수동형 채집기 채집 표면에 존재하는 물경계층(water boundary layer)을 통과하여 내부로 확산된다. 이때 수동형 채집기가 노출되어 있는 매체의 유속을 높이면, 물경계층에 의한 저항을 감소시켜 K_{ow} 가 높은 소수성 화합물의 흡수속도 역시 높아지게 된다. 1차 실험의 교반속도는 130 rpm이었으

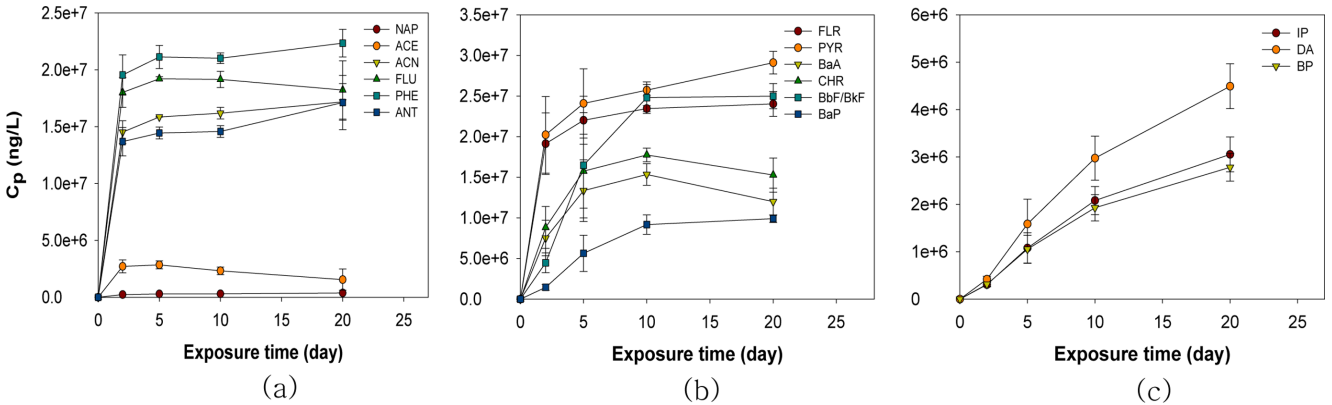


Fig. 4. Equilibrium time of 16 PAHs (2nd experiment, 180 rpm); NAP, ACE, ACN, FLU, PHE, ANT (a), FLR, PYR, BaA, CHR, BbF/BkF, BaP (b), IP, DA, BP (c).

나, 2차 실험에서는 180 rpm으로 높임으로써 자유용존상 오염물질이 LDPE로 흡수되는 속도가 빨라졌고, 그로 인해 상대적으로 느린 교반속도에서 확인할 수 있는 흡착경쟁 및 변위가 보이지 않았을 것으로 판단된다. 따라서 노출기간동안 180 rpm으로 교반하였을 때, 대부분의 화합물은 평형에 도달하는 데 10일이면 충분하지만, 고분자 화합물인 IP, DA, BP의 경우 20일 이상의 노출기간이 필요하다. 따라서 현장적용 실험에 적용한 최적화 조건은 180 rpm의 교반속도와 10일의 노출기간이며, 13 PAHs만 분석대상물질로 설정하였다.

3.3 Ex-situ 실험 최적화 조건

채취된 퇴적물에 수동형 채집기를 노출하여 일정 조건으로 교반함으로써 16 PAHs의 평형도달시간 및 자유용존상 농도를 측정할 수 있는 *ex-situ* 실험을 진행하였다. 최적화된 *ex-situ* 실험조건은 다음과 같다.

- 1) *Ex-situ* 실험과정에서의 화학물질 고갈을 방지하기 위해 퇴적물을 채취한 후 각 시료의 유기탄소 함량 및 함수율을 측정함.
- 2) 측정값을 바탕으로 실험에 사용될 수동형 채집기의 무게(m_{ps})와 퇴적물 내 유기탄소의 무게(m_{oc}) 비($\frac{m_{ps}}{m_{oc}}$)를 5% 이하로 유지함.
- 3) 퇴적물이 계속 부유 상태를 유지할 수 있게 물을 첨가하여 함수율이 80%에 이르도록 함.
- 4) 미생물에 의한 분해를 방지하기 위해 아지드화 나트륨(NaN_3)를 첨가함.
- 5) 교반속도는 최소 180 rpm을 유지함.
- 6) $\log K_{ow}$ 값이 7 이하인 화합물에 대해서는 노출기간을 10일로 설정함.

3.4 현장적용

오염퇴적물 시료를 선정하기 위하여 국내 연안에서의 16 PAHs 농도 수준을 파악하였다. 기존 문헌에 따르면 울산만의 경우 168~1490 ng/g dw를 보였고, 부산만에서 28~3830 ng/g dw, 광양만에서 38~420 ng/g dw의 분포를 보였다(Yim *et al.*[2007]). 행암

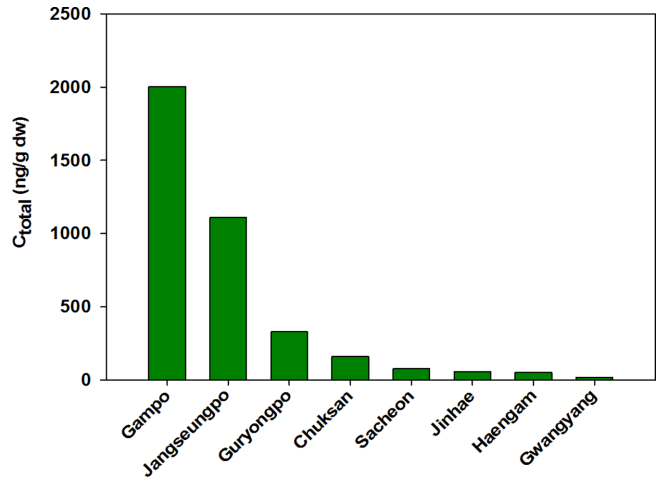


Fig. 5. Total concentration of contaminated sediments (ng/g dw).

만에서는 평균 133 ng/g dw, 마산만 및 고현만에서는 각각 175, 214 ng/g dw 값을 보였다(Yim *et al.*[2014]). 이전 연구결과를 토대로 본 연구에서는 감포, 장승포, 구룡포, 축산, 사천, 진해, 행암, 광양에서 채취한 퇴적물로 선정하였다. 실제 각 정점에서 퇴적물을 속실팩 추출하였을 때 13 PAHs 총 농도(C_{total})는 14 ng/g dw(광양) ~ 1601 ng/g dw(감포)의 범위로서 뚜렷한 농도 구배를 보였다(Fig. 5).

각 오염퇴적물에 적용한 *ex-situ* 최적화 조건은 180 rpm의 교반속도와 10일의 노출기간이며, 분석 대상 화합물은 13 PAHs로 한정하였다. *ex-situ* 실험을 통해 평형에 도달하였을 때(10 day) LDPE에서의 농도를 구하였고, 문헌에 보고되어진 $\log K_{pw}$ 값을 이용하여 자유용존상 농도를 계산하였다(식 (1)). 높은 농도를 갖는 감포의 자유용존상 농도 범위는 N.D(ACN, FLU)~12(NAP) ng/L였고, 장승포는 N.D(ACN)~13(NAP) ng/L였다. 중간 정도의 농도를 갖는 구룡포는 0.05(BaA)~9.6(NAP) ng/L였고, 축산은 0.09(BaA)~14(NAP) ng/L였다. 다음으로 사천은 N.D(ACN, FLU, CHR)~11(NAP) ng/L였고, 행암은 N.D(ACN, CHR)~10(NAP) ng/L, 진해는 N.D(ACN, CHR)~12(NAP) ng/L, 광양은 N.D(CHR)~11(NAP) ng/L의 범위를 나타냈다. 자유용존상 농도는 고분자 화합물보다 저분자 화

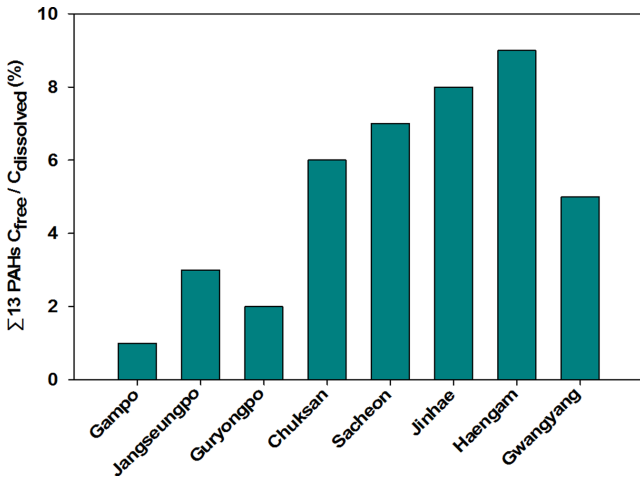


Fig. 6. C_{free} and C_{dissolved} ratio of Σ13 PAHs.

합물에서 비교적 높게 나타났다. 그 이유는 화합물의 소수성이 높아질수록 크기가 작은 입자나 용존유기탄소(dissolved organic carbon, DOC)에 대해 더 높은 친화성을 가지므로 자유용존상 농도가 비교적 낮아지기 때문이다(Xia *et al.*[2013]).

속실험 분석으로 얻은 총 농도로부터 유기탄소 함량으로 보정한 농도(C_{OC})를 구한 후 문헌에 보고되어진 logK_{OC} 값을 이용하여 용존상 농도(C_{dissolved})를 계산하였다(식 (2)). 퇴적물의 총 농도가 가장 높았던 감포의 화합물별 용존상 농도 범위는 3.2(BkF)~ 777(ACE) ng/L이고, 퇴적물의 총 농도가 가장 낮았던 광양의 용존상 농도 범위는 0.03(BkF)~210(NAP) ng/L였다.

각 정점별 13 PAHs 합 의 용존상 농도 중 자유용존상 농도가 차지하는 비율은 1~9%의 범위로 매우 낮은 비율임을 확인하였다. 국외 연구 결과에 따르면, 발트해 지역의 11곳에서 퇴적물을 채취하여 SPME(solid phase microextraction)로 *ex-situ* 실험을 진행한 결과 9 PAHs의 자유용존상 농도 합 의 범위는 2.7-8.5 ng/L 수준을 나타냄으로써 본 연구 결과와 비슷한 농도 수준임을 확인하였다(Lang *et al.*[2015]). 또한, Witt *et al.*[2013]에서는 SPME를 수동형 채집기로 사용하여 독일의 비교적 깨끗한 담수 퇴적물에 *in-situ* 및 *ex-situ* 실험을 진행하여 두 방법으로부터 얻은 값을 비교하였다. 퇴적물 공극수 내 pyrene의 자유용존상 농도는 *in-situ* 방법과 *ex-situ* 방법으로 얻은 값 모두 250~300 pg/L 수준으로 큰 차이를 나타내지 않았다. 본 연구에서 퇴적물의 총 농도가 가장 낮았던 광양에서의 pyrene 자유용존상 농도는 0.29 ng/L로서 Witt *et al.*[2013]의 농도와 비슷하였다. 국외 및 본 연구의 결과, 지역적 차이는 존재하지만 퇴적물 공극수 내 용존상 중 자유용존상 즉, 생물에 이용되어질 수 있는 정도는 매우 낮다는 것을 확인하였다(Fig. 6).

4. 결 론

본 연구에서는 최적화 실험을 통해 LDPE를 퇴적물에 노출하여 교반속도를 조절함으로써 각 조건에 따른 16 PAHs의 평형도달시

간을 확인한 결과, 고분자 화합물을 제외한 저분자 및 중분자 화합물의 노출기간은 10일이면 충분하였다. 따라서 180 rpm의 교반속도와 10일의 노출기간이라는 조건으로 *ex-situ* 실험법을 최적화하였다. 또한, 기존의 퇴적물 분석법으로부터 예측된 용존상 농도를 측정 및 자유용존상 농도와 비교함으로써 일반적으로 제시되는 퇴적물 농도 중 생물에 실질적으로 이용되어지는 정도는 매우 낮은 비율임을 확인하였다. 이를 토대로 국내에서 처음으로 실제 오염된 퇴적물에 적용하여 국내 퇴적물의 자유용존상 농도를 제시하였고, 감포 지역의 경우 퇴적물의 총 농도는 1601 ng/g dw로 가장 높지만 용존상 농도 중 자유용존상 농도가 차지하는 비율은 약 1% 정도로 가장 낮게 나타난다는 것을 확인하였다. 결과적으로 퇴적물의 총 농도가 아닌 자유용존상 농도를 이용하는 것이 해양퇴적물의 위해도를 보다 더 정확하게 평가할 수 있을 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 한국연구재단 “퇴적물 공극수에서 PSD를 이용한 *ex-situ* PAHs 측정(NRF-2017R1A2B4008737)”, 한국해양과학기술원 “연구선 활용을 통한 외해 생물이용성농도 측정법 개발(PE9979B)” 지원을 받아 수행되었으며, 일부는 BK21플러스사업의 일환으로 수행되었습니다.

References

- [1] Apell, J.N. and Gschwend, P.M., 2014, Validating the use of performance reference compounds in passive samplers to assess porewater concentrations in sediment beds, *Environ. Sci. Technol.*, 48(17), 10301-10307.
- [2] Apell, J.N. and Gschwend, P.M., 2016, In situ passive sampling of sediments in the Lower Duwamish Waterway Superfund site: Replicability, comparison with ex situ measurements, and use of data, *Environ. Pollut.*, 218, 95-101.
- [3] Burgess, R.M., Berry, W.J., Mount, D.R. and Di Toro, D.M., 2013, Mechanistic sediment quality guidelines based on contaminant bioavailability: Equilibrium partitioning sediment benchmarks, *Environ. Toxicol. Chem.*, 32(1), 102-114.
- [4] Cui, X., Mayer, P. and Gan, J., 2013, Methods to assess bioavailability of hydrophobic organic contaminants: principles, operations, and limitations, *Environ. Pollut.*, 172, 223-234.
- [5] Douben, P.E., 2003, PAHs: an ecotoxicological perspective, John Wiley & Sons, UK.
- [6] Endo, S., Yabuki, Y. and Tanaka, S., 2017, Comparing polyethylene and polyoxymethylene passive samplers for measuring sediment porewater concentrations of polychlorinated biphenyls: Mutual validation and possible correction by polymer-polymer partition experiment, *Chemosphere*, 184, 358-365.
- [7] Friedman, C.L. and Lohmann, R., 2014, Comparing sediment equilibrium partitioning and passive sampling techniques to estimate benthic biota PCDD/F concentrations in Newark Bay, New

- Jersey (USA), *Environ. Pollut*, 186, 172-179.
- [8] Gao, X., Xu, Y., Ma, M., Rao, K. and Wang, Z., 2019, Simultaneous passive sampling of hydrophilic and hydrophobic emerging organic contaminants in water, *Ecotoxicol. Environ. Saf*, 178, 25-32.
- [9] Ghosh, U., Kane Driscoll, S., Burgess, R.M., Jonker, M.T., Reible, D., Gobas, F., Choi, Y., Apitz, S.E., Maruya, K.A. and Gala, W.R., 2014, Passive sampling methods for contaminated sediments: practical guidance for selection, calibration, and implementation, *Integr. Environ. Assess. Manage*, 10(2), 210-223.
- [10] Gschwend, P.M., MacFarlane, J.K., Reible, D.D., Lu, X., Hawthorne, S.B., Nakles, D.V. and Thompson, T., 2011, Comparison of polymeric samplers for accurately assessing PCBs in pore waters, *Environ. Toxicol. Chem*, 30(6), 1288-1296.
- [11] Hawthorne, S.B., Jonker, M.T., van der Heijden, Stephan A, Grabanski, C.B., Azzolina, N.A. and Miller, D.J., 2011, Measuring picogram per liter concentrations of freely dissolved parent and alkyl PAHs (PAH-34), using passive sampling with polyoxymethylene, *Anal. Chem*, 83(17), 6754-6761.
- [12] Jang, Y.L., Lee, H.J., Jeong, H.J., Kim, G.B., 2019, Application of Passive Sampling in Marine Environment: 2. Modified Method for Shortening of Deployment Time in a Field. *J. Korean Soc. Oceanogr*, 24, 249-265.
- [13] Jonker, M.T., Van Der Heijden, Stephan A, Adelman, D., Apell, J.N., Burgess, R.M., Choi, Y., Fernandez, L.A., Flavetta, G.M., Ghosh, U. and Gschwend, P.M., 2018, Advancing the use of passive sampling in risk assessment and management of sediments contaminated with hydrophobic organic chemicals: Results of an international ex situ passive sampling interlaboratory comparison. *Sci. Technol*, 52(6), 3574-3582.
- [14] Koziel, J., Jia, M. and Pawliszyn, J., 2000, Air sampling with porous solid-phase microextraction fibers, *Anal. Chem*, 72(21), 5178-5186.
- [15] Lang, S., Hursthouse, A., Mayer, P., Kotke, D., Hand, I., Schulz-Bull, D. and Witt, G., 2015, Equilibrium passive sampling as a tool to study polycyclic aromatic hydrocarbons in Baltic Sea sediment pore-water systems, *Mar. Pollut. Bull*, 101(1), 296-303.
- [16] Lao, W., Maruya, K.A. and Tsukada, D., 2019, An exponential model based new approach for correcting aqueous concentrations of hydrophobic organic chemicals measured by polyethylene passive samplers, *Sci. Total Environ*, 646, 11-18.
- [17] Lee, H.J., Jang, Y.L., Jeong, H.J., Kim, G.B., 2019, Application of Passive Sampling in Marine Environment: 1. Persistent Organic Pollutants (POPs). *J. Korean Soc. Mar. Environ. Energy*, 22, 95-104
- [18] Lohmann, R., 2012, Critical review of low-density polyethylene's partitioning and diffusion coefficients for trace organic contaminants and implications for its use as a passive sampler, *Environ. Sci. Technol*, 46(2), 606-618.
- [19] Lydy, M.J., Landrum, P.F., Oen, A.M., Allinson, M., Smedes, F., Harwood, A.D., Li, H., Maruya, K.A. and Liu, J., 2014, Passive sampling methods for contaminated sediments: State of the science for organic contaminants, *Integr. Environ. Assess. Manage*, 10(2), 167-178.
- [20] Mayer, P., Parkerton, T.F., Adams, R.G., Cargill, J.G., Gan, J., Gouin, T., Gschwend, P.M., Hawthorne, S.B., Helm, P. and Witt, G., 2014, Passive sampling methods for contaminated sediments: Scientific rationale supporting use of freely dissolved concentrations, *Integr. Environ. Assess. Manage*, 10(2), 197-209.
- [21] Smedes, F., Van Vliet, L.A. and Booij, K., 2013, Multi-ratio equilibrium passive sampling method to estimate accessible and pore water concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in sediment, *Environ. Sci. Technol*, 47(1), 510-517.
- [22] Tuncel, S.G. and Topal, T., 2015, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sea sediments of the Turkish Mediterranean coast, composition and sources, *Environ. Sci. Pollut. Res*, 22(6), 4213-4221.
- [23] Vrana, B., Allan, I.J., Greenwood, R., Mills, G.A., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J. and Morrison, G., 2005, Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water, *Trends Anal. Chem*, 24(10), 845-868.
- [24] Walker, T.R., 2014, Environmental effects monitoring in sydney harbor during remediation of one of Canada's most polluted sites: a review and lessons learned, *Remediation*, 24(3), 103-117.
- [25] Wenning, R.J., 2005, Use of sediment quality guidelines and related tools for the assessment of contaminated sediments, SETAC, Pensacola, FL.
- [26] Witt, G., Lang, S., Ullmann, D., Schaffrath, G., Schulz-Bull, D. and Mayer, P., 2013, Passive equilibrium sampler for in situ measurements of freely dissolved concentrations of hydrophobic organic chemicals in sediments. *Environ. Sci. Technol*, 47(14), 7830-7839.
- [27] Witt, G., Liehr, G.A., Borck, D. and Mayer, P., 2009, Matrix solid-phase microextraction for measuring freely dissolved concentrations and chemical activities of PAHs in sediment cores from the western Baltic Sea. *Chemosphere*, 74(4), 522-529.
- [28] Xia, X., Zhai, Y. and Dong, J., 2013, Contribution ratio of freely to total dissolved concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in natural river waters. *Chemosphere*, 90(6), 1785-1793.
- [29] Yates, K., Pollard, P., Davies, I., Webster, L. and Moffat, C., 2013, Silicone rubber passive samplers for measuring pore water and exchangeable concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations in sediments. *Sci. Total Environ*, 463, 988-996.
- [30] Yim, U.H., Hong, S.H., Ha, S.Y., Han, G.M., An, J.G., Kim, N.S., Lim, D., Choi, H. and Shim, W.J., 2014, Source-and region-specific distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Jinhae Bay, Korea. *Sci. Total Environ*, 470, 1485-1493.
- [31] Yim, U.H., Hong, S. and Shim, W., 2007, Distribution and characteristics of PAHs in sediments from the marine environment of Korea. *Chemosphere*, 68(1), 85-92.

Received 30 March 2020

1st Revised 16 May 2020, 2nd Revised 27 July 2020

Accepted 7 August 2020