한국해양환경 · 에너지학회지
J. Korean Soc. Mar. Environ. Energy
Vol. 23, No. 4, 277-285, November 2020

https://doi.org/10.7846/JKOSMEE.2020.23.4.277
ISSN 2288-0089(Print) / ISSN 2288-081X(Online)

Original Article

# 새로운 수동형채집기로서 비닐랩(LLDPE)의 적용 가능성 : 외해에서의 자유용존상 PAHs 측정

김나영[1] · 장유리[2] · 정해진[2] · 정다영[2] · 김기범[3,†]
[1]국립경상대학교 해양환경공학과 대학원생
[2]국립경상대학교 해양시스템공학과 대학원생
[3]국립경상대학교 해양환경공학과 교수

# Applicability of Vinyl Wrap (Linear Low Density Polyethylene) as a New Passive Sampler : Measurement of Freely Dissolved Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Offshore

**Na Yeong Kim[1], Yu Lee Jang[2], Haejin Jeong[2], Da Yeong Jeong[2], and Gi Beum Kim[3,†]**
*[1]Graduate Student, Department of Marin Environmental Engineering, Gyeongsang National University, Tongyeong 53064, Korea*
*[2]Graduate Student, Department of Ocean System Engineering, Gyeongsang National University, Tongyeong 53064, Korea*
*[3]Professor, Department of Marin Environmental Engineering, Gyeongsang National University, Tongyeong 53064, Korea*

## 요 약

수동형채집기(passive sampler)는 자유용존상 농도(freely dissolved concentration, $C_{free}$)를 측정하며 이 농도는 실제 환경에서 생물독성을 일으킬 수 있는 생물이용성농도라고도 일컬어진다. 본 연구에서는 기존의 연구에서 수동형채집기로 많이 사용되고 있는 LDPE(low density polyethylene)와 물리화학적성질이 유사한 LLDPE(linear low density polyethylene)를 수동형채집기로서 적용 가능한지 평가하였다. 이를 위해 자유용존상 농도 산출에 필요한 LLDPE와 물 간의 분배계수(LLDPE-water partition coefficient, $K_{LLDPE-W}$)를 구하여 $K_{LDPE-W}$ (LDPE-water partition coefficient) 및 $K_{OW}$(octanol-water partition coefficient)와 비교하였다. 또한 LLDPE를 고속회전형 수동형채집기 장치에 장착하여 실행보정물질로부터 평형도달정도(fractional equilibrium, f)를 확인하였고, 황해와 남해에서 다환방향족탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)화합물의 자유용존상 농도를 측정하였다. 본 연구에서 산출되어진 $K_{LLDPE-W}$는 $10^{2.76}$(Acenaphthylene)~$10^{6.57}$(Indeno[1,2,3-cd]pyrene)의 범위를 보였다. 이 중 분자량이 큰 Dibenz[a,h]anthracene과 Benzo[g,h,i]perylene을 제외한 나머지 PAHs의 $K_{LLDPE-W}$는 $K_{LDPE-W}$와 유사하였으며, $K_{OW}$와 좋은 상관관계를 보여주었다. 한편, 실행보정물질을 이용하여 LLDPE 및 LDPE의 평형도달정도를 비교하였을 때, 저분자 PAHs 화합물은 모두 평형에 도달하였지만, 중분자 PAHs 화합물의 경우 LDPE보다 평균 18% 높았다. 황해와 남해에서의 현장적용 결과 LLDPE로부터 측정된 자유용존상 PAHs 농도는 2.1(L5)~6.1(L3) ng/L으로 매우 낮게 검출되었다.

**Abstract** – Passive samplers can measure a freely dissolved concentration ($C_{free}$), also known as bioavailable concentration that can cause biotoxicity in the marine organisms. LLDPE (linear low density polyethylene) with physicochemical properties similar to LDPE (low density polyethylene) was attempted first to evaluate applicability as a new passive sampler. For this purpose LLDPE-water partitioning coefficient ($K_{LLDPE-W}$) obtained for calculating the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in freely dissolved phase was compared with $K_{LDPE-W}$ (LDPE-water partitioning coefficient) and $K_{OW}$ (octanol-water partitioning coefficient). In addition, LLDPE was installed in a high speed rotation-type passive sampling device (HSR-PSD) to check the fractional equilibrium (f) using performance reference compounds and to measure the concentration of freely dissolved PAHs in the Yellow

†Corresponding author: kgb@gnu.ac.kr

Sea and South Sea. $K_{LLDPE-W}$ ranged from $10^{2.76}$ (Acenaphthylene) to $10^{6.57}$ (Indeno[1,2,3-cd]pyrene). Except for Dibenz[a,h]anthracene and Benzo[g,h,i]perylene with high molecular weight, $K_{LLDPE-W}$ of the remaining PAHs were similar with their $K_{LDPE-W}$ and showed a good correlation with $K_{OW}$. Low molecular weight PAHs reached an equilibrium and fractional equilibrium of medium molecular weight PAHs was 18% higher in LLDPE than in LDPE. The $C_{free}$ of PAH compounds was at very low level of 2.1-6.1 ng/L in the Yellow and South Sea.

**Keywords:** Passive sampler(수동형채집기), Freely dissolved concentration(자유용존상 농도), LLDPE(선형 저밀도 폴리에틸렌), Polycyclic aromatic hydrocarbons(다환방향족탄화수소), High speed rotation-type passive sampling device(고속회전형 수동형채집기 장치), Performance reference compounds(실행보정물질)

## 1. 서 론

소수성 유기오염물질(hydrophobic organic contaminants, HOCs)은 해수에서 낮은 농도임에도 불구하고 일부 유기오염물질은 잔류성으로 인해 생물축적 및 독성(Lohmann *et al.*[2004]; Minick *et al.*[2019])을 가진다. HOCs 중에서 다환방향족탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)화합물은 차량 배기가스, 연료의 유출, 불완전 연소, 도시에서의 폐수와 같은 인위적인 활동으로부터 수생 시스템에 유입이 되며(Qiao *et al.*[2014]) 호수, 강, 습지대, 해수에서와 같은 수생 시스템에서 폭넓게 검출되었다(Meng *et al.*[2019]; Wu *et al.*[2011]).

해수 중 자유용존상(freely dissolved concentration, $C_{free}$) PAHs 농도를 측정하기 위한 기존의 방법은 해수를 여과하여 입자상을 제거한 후, 용존유기탄소와 물 간의 분배계수(DOC-water partition coefficient, $K_{DOC-W}$)로부터 용존유기탄소에 흡착된 PAHs 농도를 구한 뒤 용존상 농도(dissolved concentration, $C_{dissolved}$)로부터 보정하여 산출하였다(Kim and Kwon[2018]). 이러한 방법은 용존 되어 있는 형태 중 측정이 불가능한 콜로이드상에서의 농도(colloid concentration, $C_{colloid}$)가 포함되어 있어 기존의 방법으로 측정한 자유용존상 농도는 과대평가될 수 있다(Anderson *et al.*[2008]; Li *et al.*[2018]; Luellen and Shea[2002]; Fernandes *et al.*[1997]).

반면 수동형채집기(pasive sampler)로부터 측정된 값은 순수한 자유용존상 농도로 지난 20년 동안 유기오염물질의 자유용존상 농도를 모니터링하는 기술로 사용되어 왔다(Mills *et al.*[2007]; Sabaliunas *et al.*[1999]; Vermeirssen *et al.*[2009]; Vrana *et al.*[2006]). 그 예로 비극성 화합물에 대해 반투과성 멤브레인(semi-permeable membrane device, SPMD), 저밀도 폴리에틸렌(low density polyethylene, LDPE), POM(polyoxymetylene), 실리콘 러버 등이 있고, 극성 화합물에 대해서는 POCIS(polar organic chemical intergrative sampler)가 사용되어 왔다(Ahrens *et al.*[2018]; Alvarez *et al.*[2004]; Arp *et al.*[2015]; Huckins *et al.*[1990]; Lao *et al.*[2019]). 이 밖에도 살충제 분석에 DGT (diffusive gradients in thin films), 극성과 비극성 화합물을 동시에 측정하는 HECAM(hydrophilic-lipophilic balance(HLB) sorbent-embedded cellulose acetate membrane) 등 다양한 수동형채집기를 사용한 연구가 지속적으로 수행되고 있다(Gao *et al.*[2019]; Guibal *et al.*[2017]).

수동형채집기는 기존 방법과는 달리 정제 등의 처리단계를 필요로 하지 않아 실험방법이 간단하고 분석비용이 저렴하다(Bao e*t al.*[2011]; Leslie *et al.*[2002]). 또한 수생시스템에서 미량의 농도를 가진 화합물에 대해 노출기간평균 농도(time-weighted average concentration)를 모니터링할 수 있으며 pg/L 수준의 초저농도까지 검출할 수 있다 (Jacquet *et al.*[2014]; Kingston *et al.*[2000]; Schintu *et al.*[2018]). 그리고 수동형채집기로 구해진 오염물질의 농도($C_{free}$)는 실제 생물에 축적되어진 농도를 잘 예측할 수 있어(Figueiredo *et al.*[2017]; Mujis and Jonker[2012]; Wang *et al.*[2020]) 수동형 채집기가 실제 생물을 대신하는 대체수단으로도 이용된 사례가 있다(Vinturella *et al.* [2004]).

본 연구에서는 일반적으로 수동형채집기로 많이 사용되고 있는 LDPE와 물리 화학적 성질이 비슷하고 두께가 더 얇은 선형 저밀도 폴리에틸렌(linear low density polyethylene, LLDPE)을 새로운 수동형채집기로서 적용 가능한지 확인하였다. 이를 위해 첫째 16종 PAHs를 대상으로 LLDPE와 물 간의 분배 계수(LLDPE-water partition coefficient, $K_{LLDPE-W}$)를 산출하고, 둘째 수동형채집기로 많이 사용되고 있는 LDPE의 $K_{LDPE-W}$ 및 소수성 화합물의 지표로 사용되고 있는 옥탄올과 물 간의 분배계수(octanol-water partition coefficient, $K_{OW}$)와 비교하였다. 셋째 LLDPE의 현장 적용 가능성을 파악하기 위해 실행보정물질(performance reference compounds, PRCs)로부터 평형도달정도(fractinal equilibrium, f)를 확인하였다. 마지막으로 고속회전형 수동형채집기 장치(high speed rotation-type passive sampling device, HSR-PSD)에 LLDPE를 장착하여 황해와 남해에서 16종 PAHs의 자유용존상 농도를 측정하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 전처리 및 시약

본 연구에서 사용한 LLDPE와 LDPE는 각각 10 μm, 25 μm의 두께를 가지며 크린랩(Cleanwrap, Korea)과 필름 가드(Film gard, USA)에서 구입하였다. 실험 전 다이클로로메탄, 헥산, 메탄올, 초순수 순으로 각각 3번씩 세척하여 불순물을 제거하였다. 사용 전까지 미리 세척되어진 알루미늄 호일에 밀봉하여 냉동 보관하였다.

분석 대상 물질인 16종 PAHs는 Naphthalene(NaP), Acenaphthene(Ace), Acenaphthylene(Acy), Fluorene(Fluo), Phenanthrene(Phe), Anthracene(Ant), Fluoranthene(Flua), Pyrene(Pyr), Benz[a]anthracene(BaA), Chrysene(Chry), Benzo[b]fluoranthene(BbF), Benzo[k]fluoranthene(BkF), Benzo[a]pyrene(BaP), Dibenz[a,h]anthracene, Benzo[g,h,i]perylene(BghiP), Indeno [1,2,3-

cd]pyrene(IncdP)이다.

자료질 검정을 위해 첨가한 내부표준물질은 Naphthalene-$d_8$, Acenaphthene-$d_{10}$, Phenanthrene-$d_{10}$, Chrysene-$d_{12}$, Perylene-$d_{12}$이며 기기 내부표준물질(internal standard, IS)은 Terphenyl-$d_{14}$을 사용하였다. 실행보정물질은 Fluorene-$d_{10}$(Fluo-$d_{10}$), Fluoranthene-$d_{10}$(Flua-$d_{10}$), Benzo[a]anthracene-$d_{12}$(BaA-$d_{12}$)를 사용하였다. 위의 시약들은 모두 AccuStandard (New Haven, USA)로부터 구입하였다.

### 2.2 수동형채집기의 흡수 조건

두께가 25 μm인 LDPE를 44일간 해수에 노출하였을 때 일부 화합물만 평형에 도달하였고, 100 μm는 119일 이내에 모든 분석대상화합물이 평형에 도달하지 못하였다(Cornelissen *et al.*[2008]; Fernandez *et al.*[2014]). 또한 빠른 유속인 조건에서는 물경계층(water boundary layer)이 얇아져 오염물질이 더 빨리 흡수된다(Qin *et al.*[2009]; Lohmann *et al.*[2012]). 본 연구에서는 LDPE보다 두께가 더 얇은 10 μm인 LLDPE를 사용하였고, 본 연구실에서 개발한 고속회전형 수동형채집기 장치를 이용해 고속 조건(1000 rpm)을 유지하였다. 이러한 조건은 오염물질을 짧은 시간 내 흡수할 수 있어 수동형채집기로서의 효율은 높아질 것으로 판단되어진다.

### 2.3 LLDPE의 분배계수($K_{LLDPE\text{-}W}$) 산출

$K_{LLDPE\text{-}W}$ 산출을 위한 실험은 두 번 수행하였다(Table 1). 1차 실험은 16종 PAHs 혼합액을 100 mL 갈색 병에 초순수와 함께 넣고 24시간 동안 혼합시켜주었다. 그 후 LLDPE를 PAHs 혼합액에 넣고 테이블교반기로 각 실험의 노출 기간에 대해 교반시켰다. 2차 실험은 16종 PAHs 혼합액을 1.2 L 플라스크에 초순수와 함께 넣고 1차 실험과 동일하게 수행하였으며 LLDPE를 구리 선에 연결한 후 마그네틱 바를 넣어 교반시켰다(Lao *et al.*[2019]; Ochiai *et al.*[2016]).

각 노출 기간에 회수한 LLDPE는 내부표준물질을 300 ng 첨가한 뒤 다이클로로메탄으로 초음파추출을 하였으며, 혼합액에서의 농도는 액-액 추출을 하였다. 추출액은 터보뱁 농축기(turbovap evaporator)로 농축하여 헥산으로 용매를 치환 후 질소 가스를 이용하여 1 mL로 농축하였다. 그 후 기기 내부표준물질을 300 ng 첨가하여 가스크로마토그래피/질량분석기(gas chromatography/mass spectrometry, GC/MS)로 분석하였다.

### 2.4 자유용존상 농도($C_{free}$) 산출

수동형채집기는 평형 분배의 원리를 이용하여 오염물질의 농도를 측정할 수 있다. 오염물질이 있는 물에 수동형채집기를 노출하면 시간이 지남에 따라 오염물질이 수동형채집기에 흡수되고, 일정 시간이 지나면 수동형채집기와 물에서의 오염물질의 농도가 일정해진다. 이 상태를 평형상태라고 하며 수동형채집기에서의 오염물질 농도($C_P^\infty$)와 물에서의 오염물질 농도($C_W^\infty$) 비로부터 분배계수(polymer-water partition coefficient, $K_{PW}$)를 산출할 수 있다(식 (1)).

$$K_{PW} = \frac{C_P^\infty}{C_W^\infty} \quad (1)$$

$C_P^\infty$ = 평형상태일 때 수동형채집기에서의 오염물질 농도(ng/Kg)
$C_W^\infty$ = 평형상태일 때 물에서의 오염물질 농도(ng/L)
$K_{PW}$ = 수동형채집기/물 간의 분배계수(L/Kg)

현장 노출 시 소수성이 낮은 화합물(log $K_{OW}$<4)은 평형도달시간이 짧지만 소수성이 높은 화합물(log $K_{OW}$>6)의 경우 평형도달시간이 길다(Gschwend *et al.*[2011]). 긴 평형도달시간을 단축하기 위해 실행보정물질을 이용하여 소수성이 높은 화합물에 대해서도 평형도달정도를 산출하여(식 (2)), 자유용존상 농도를 보정할 수 있다(식 (3))(Lee *et al.*[2019]; Sanders *et al.*[2018]).

$$f = 1 - \frac{C_{PRC}^t}{C_{PRC}^0} \quad (2)$$

$C_{PRC}^0$ = 실행보정물질의 초기 농도(ng/g)

$C_{PRC}^t$ = 노출시간(t)에 대한 실행보정물질의 농도(ng/g)

$$C_{free} = \frac{1}{K_{PW}} \times \frac{C_P^t}{f} \quad (3)$$

$C_P^t$ = 노출기간(t)에 대한 수동형채집기에서의 오염물질 농도(ng/Kg)
$C_{free}$ = 자유용존상 농도(ng/L)

### 2.5 황해와 남해에서의 자유용존상 농도($C_{free}$) 측정

현장 적용 가능성을 확인하고자 실행보정물질로부터 평형도달정도를 구하기 위해 예비실험을 하였다. 4 L 유리 용기에 실행보정물질을 메탄올:물(80:20, v/v) 혼합용매를 넣고, 실행보정물질 혼합액을 200 mL 첨가한 후 LLDPE와 LDPE를 20일 동안 노출하여 사전첨가(pre-loading)하였다(Booij *et al.*[2002]). 노출 후 3일 동안 초순수에 넣어 메탄올을 제거한 뒤 실험실에서 고속회전형 수동형채집기 장치에 장착하여 20시간 동안 1000 rpm으로 가동하였다.

2020년 5월 7일부터 12일까지 LLDPE를 황해와 남해에서 고속회전형 수동형채집기 장치에 LLDPE를 장착하여 조사를 수행하였다(Fig. 1). 사전에 실행보정물질이 첨가되어 있는 LLDPE 2.5 g을

**Table 1.** Experiment conditions

| Conditions | 1st experiment | 2nd experiment |
|---|---|---|
| LLDPE weight (mg) | 15 | 12 |
| Exposure period | 1 h, 2 h, 8 h, 16 h, 1 d, 2 d, 6 d, 10 d, 20 d | 14 d, 40 d |
| Speed (rpm) | 120 (shaking) | 200 (rotation) |

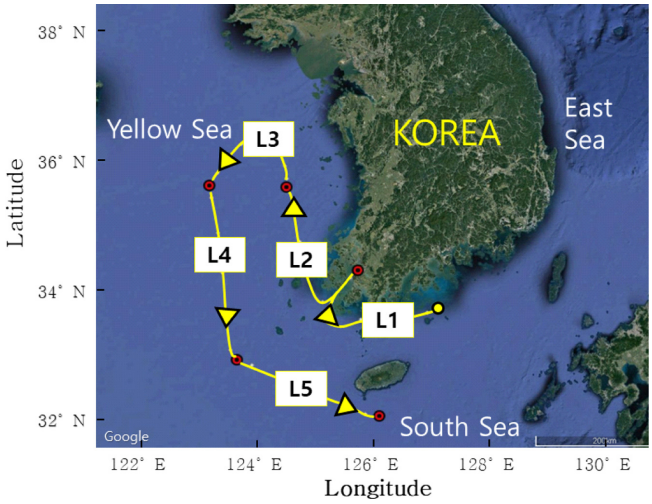


**Fig. 1.** Field application of LLDPE and LDPE using the HSR-PSD.

각 구간 별로(L1~L5) 10시간씩 1000 rpm으로 가동하여 오염물질을 흡수시켰다. 노출 후 표면에 붙어있는 불순물을 초순수와 킴와이프스로 제거한 후 세척된 호일로 밀봉하여 분석하기 전까지 냉동 보관하였다. 각 구간 별로 회수된 LLDPE는 250 mL 둥근바닥 플라스크에 넣어 다이클로로메탄을 첨가한 후 초음파추출을 하였다. 추출액은 무수황산나트륨으로 여과한 후 회전식증발농축기(rotary evaporator)로 농축하고 알루미나(1%)-실리카겔(5%) 칼럼으로 정제한 후 농축하였다. 농축액은 유리섬유를 이용하여 올리고머 제거한 후 헥산으로 치환하여 GC/MS로 분석하였다.

또한 각 구간에서 대용량 채수기(high volume sampler)를 사용하여 해수 100 L를 채수한 뒤 유리섬유여과지로 입자상을 제거하였다. 그 후 XAD-2 레진에 통과시켜 해수 내 용존상 PAHs를 포집하였다. 포집된 용존상 농도는 메탄올과 다이클로로메탄으로 추출하였다. 추출액은 회전식증발농축기로 농축 후 액-액 추출하여 GC/MS로 분석하였다.

### 2.6 기기분석 및 정도관리

가스크로마토그래피/질량분석기(Agilent GC 7890A/ MS 5975C)를 이용하여 정량·정성 분석하였다. 모세관 칼럼은 DB-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)을 사용하였으며, 선택적 이온 모니터링(Selected Ion Monitoring, SIM)을 이용하여 16종 PAHs 화합물을 검출하였다.

$K_{LLDPE\text{-}W}$ 산출 시 1차와 2차 실험에서 자료질검정을 위해 첨가한 내부표준물질의 회수율은 각각 68~90%, 63~96%로 EPA 관리기준인 40~120% 범위를 만족하였으며, 물질 수지(mass balance)는 82~94%로 확인되었다.

May *et al.*[1978]에 의하면 Phe과 BaP은 유리, 백금, 알루미늄에 대해 노출 시간이 길어질수록 높은 흡착율을 보였다. 반면 본 연구에서는 유리, 구리, 알루미늄에 대해 2차 실험 노출 기간 동안의 흡착율을 분석하였으나, 흡착율은 0~4.84%로 큰 영향을 보이지 않았다. 또한 LLDPE의 바탕시료에서 16종 PAHs는 미검출되었다.

현장 적용 시료에서 내부표준물질의 회수율은 28~65%이며, NaP의 경우 낮은 회수율 값(28%)을 보여 본 연구에서 제외하였다. 현장 바탕시료에서의 16종 PAHs의 농도는 0.13(BkF) ~ 18(NaP) ng/g로 검출되었으며, 각 구간 별 검출된 화합물의 농도는 모두 현장바탕시료의 농도를 보정한 후 사용하였다.

## 3. 결과 및 토의

### 3.1 LLDPE의 분배계수($K_{LLDPE\text{-}W}$)

교반 조건을 120 rpm으로 하였던 1차 실험에서는 LLDPE에서의 16종 PAHs가 20일 만에 평형에 도달하였다. 1차 실험보다 높은 교반속도로(200 rpm) 수행한 2차 실험에서 14일과 40일 동안 노출 후 측정한 $K_{LLDPE\text{-}W}$는 일치하였으며, 1차 실험보다 약간 빠른 14일 만에 평형에 도달한 것으로 판단되어진다. 따라서 2차 실험에서 14일과 40일 동안 노출한 LLDPE의 농도와 물의 농도로부터 구한(식 (1)) 16종 PAHs의 $K_{LLDPE\text{-}W}$는 평균화하여 최종적으로 Table 2에 제시하였으며, 이후 자유용존상 농도를 산출하는 데 사용하였다.

본 연구에서 구한 $K_{LLDPE\text{-}W}$와 여러 문헌에서 제시되어진 다른 두께를 가진 LDPE에서의 $K_{LDPE\text{-}W}$는 $K_{OW}$와 좋은 상관관계를 보여주었다(Fig. 2). 하지만 고분자인 두 화합물(BghiP, DBA)의 $K_{LLDPE\text{-}W}$는 $K_{LDPE\text{-}W}$보다 낮은 값을 보였다. 이는 LLDPE가 LDPE보다 상대적으로 높은 결정도로 분자 간 자유부피(free volume)가 작아져(Li *et al.*[2019]) 분자량이 큰 화합물의 흡수가 제한되어진 것으로 판단되어진다.

### 3.2 LLDPE에서의 평형도달정도

고속회전형 수동형채집기 장치에 장착된 LLDPE 및 LDPE의 평형도달정도는 실행보정물질의 감소율을 이용하여 구하였다(식 (2)). 실행보정물질 중 저분자인 Fluo-$d_{10}$은 LLDPE와 LDPE 모두 배출되어 100% 평형에 도달하였으나, 중분자인 Flua-$d_{10}$과 BaA-$d_{12}$는 LLDPE가 LDPE보다 평균 18% 더 많이 배출하였다(Fig. 3). 다시 말해, LLDPE를 이용할 경우 짧은 노출 기간에도 LLDPE가 LDPE보다 두께가 얇아 분자량이 큰 화합물에 대해서도 평형도달시간을 단축할 수 있음을 확인하였다.

실험실보다 현장에 적용하였을 때 실행보정물질 평형도달정도가 약간 낮은 이유는 현장에서 고속회전형 수동형채집기 장치의 총 가동시간(10시간)이 예비실험에서의 총 가동시간(20시간)보다 짧았기 때문이다. 그러나 현장에서 적용된 LLDPE의 평형도달정도는 모두 0.1 이상으로 보정이 가능하여(Joyce *et al.*[2015]) 식 (3)으로부터 자유용존상 농도를 산출할 수 있었다.

### 3.3 황해 및 남해에서 자유용존상 PAHs의 농도

본 연구에서 산출된 $K_{LLDPE\text{-}W}$와 평형도달정도를 이용하여 황해 및 남해에서 자유용존상 PAHs의 농도를 산출하였다(식 (3)). 그 결과 검출된 자유용존상 ∑PAHs 농도는 2.1(L5)~6.1(L3) ng/L의 범위로 나타났다. LLDPE로 측정된 화합물의 조성은 벤젠고리가 2~4개인

**Table 2.** Physicochemical properties and log $K_{LLDPE\text{-}W}$ (L/Kg) of 16 PAHs

| Compounds | Rings | Molecular weight | log $K_{OW}$ | Solubility (mg $L^{-1}$) | log $K_{LLDPE\text{-}W}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| NaP | 2 | 128 | [a]3.45 | [c]31 | ND |
| Ace | 2 | 152 | - | [d]4.2 | 2.76 ± 0.07 |
| Acy | 2 | 154 | [a]4.22 | [d]16 | 3.28 ± 0.05 |
| Fluo | 2 | 166 | [a]4.38 | [c]1.6 | 3.51 ± 0.05 |
| Phe | 3 | 178 | [b]4.53 | [c]0.82 | 3.98 ± 0.02 |
| Ant | 3 | 178 | - | [c]0.044 | ND |
| Flua | 3 | 202 | [a]5.2 | [d]0.20 | 4.56 ± 0.01 |
| Pyr | 4 | 202 | [a]5.3 | [c]0.086 | 4.67 ± 0.01 |
| BaA | 4 | 228 | [a]5.91 | [d]0.017 | 5.48 ± 0.01 |
| Chry | 4 | 228 | [b]5.77 | [c]0.00070 | 5.39 ± 0.01 |
| BbF | 4 | 252 | [a]5.78 | [e]0.0015 | 6.12 ± 0.01 |
| BkF | 4 | 252 | [a]6.2 | [e]0.0008 | 6.01 ± 0.01 |
| BaP | 5 | 252 | [a]6.35 | [c]0.0015 | 6.18 ± 0.02 |
| IncdP | 5 | 276 | [a]6.63 | [e]0.00019 | 6.57 ± 0.03 |
| DBA | 5 | 278 | [a]6.63 | [f]0.0025 | 5.30 ± 0.03 |
| BghiP | 6 | 276 | [a]6.9 | [e]0.00014 | 5.82 ± 0.03 |

([b]Baussant *et al.*[2001]; [a]Huckines *et al.*[1999]; [c]Kwon and Kwon[2012]; Luthy[1984]; [f]Means *et al.*[1980]; [d]Walters and [e]Wise *et al.*[1981]).*ND : not detected

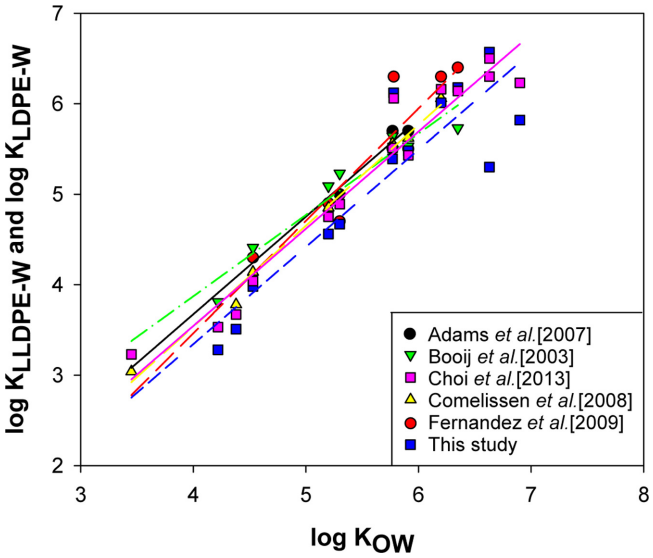


**Fig. 2.** Comparison of log $K_{LLDPE\text{-}W}$ and log $K_{LDPW\text{-}W}$ with log $K_{OW}$.

저, 중분자 화합물이 검출되고 벤젠고리가 5~6개인 고분자 화합물은 검출되지 않았다(Fig. 4). 이는 소수성이 낮은 저분자 PAHs 화합물은 자유용존상에 많이 존재하지만(Xia *et al.*[2013]), 소수성이 높은 고분자 PAHs 화합물은 대부분 입자상에 흡착되어 용존상 농도가 매우 낮기 때문이다.

자유용존상 PAHs의 화합물 조성은 조사구간 사이에서 큰 차이가 없었지만, 농도 구배는 구간 1에서 구간 3으로 갈수록 높아졌다가 제주도 외해로 가면서 오염물질의 농도가 낮아지는 경향이 보였다. 이는 조사기간(5월 8-9일) 중 내린 강우(K-WEATHER[2020])에 의한 영향으로 육상기원 및 대기의 화합물이 해양으로 일시적으로 많이 유입되었거나 중국의 영향으로 PAHs 농도가 높았을 것으로 예상되어진다(Brenner *et al.*[2002]; Murakami *et al.*[2004], Liu *et al.*[2020]).

본 연구에서 측정한 자유용존상 PAHs 농도를 다른 해역과 비교해 보았다. North Sea 연안에서 SPMD를 사용한 자유용존상 PAHs 농도는 3.9~170 ng/L(Monteyne *et al.*[2012]), LDPE를 사용한 황하강(China)에서의 농도는 6.6~20 ng/L(Xia *et al.*[2003]), Narragansett 연안(RI, USA)은 0.0~7.3 ng/L (Lohmann *et al.*[2011]), PDMS를 사용한 Hamilton 항구(Canada)에서 측정된 농도는 3.7~29 ng/L (Ouyang *et al.*[2007]) 범위로 측정되었다. 본 연구에서 산출한 황해와 남해에서 자유용존상 PAHs의 농도는 다른 해역에 비해 비교적 낮은 수준임을 확인할 수 있었다.

일반적으로 용존상 농도는 용존유기탄소 및 콜로이드와 결합되어진 농도까지 포함되어 자유용존상 농도보다 높게 측정된다(Xia *et al.*[2013]). 하지만 본 연구에서는 반대의 경향인 자유용존상 ΣPAHs 농도가 용존상 ΣPAHs 농도보다 높게 나타났다(Fig. 5). 이는 대용량 채수기를 이용하여 100 L의 해수를 채수하는 방법은 검출된 PAHs 화합물의 개수가 1~4개이지만, LLDPE를 이용한 수동형 채집법은 검출된 PAHs 화합물의 개수가 5~10개로 훨씬 더 많기 때문이다. 이러한 결과를 바탕으로 외해보다 농도가 더 높은 연안 및 근해에서 수동형채집기가 오염원을 추적할 때 활용될 수 있으리라 판단되어진다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 수동형채집기로 많이 사용되고 있는 LDPE와 물리화학적성질이 유사하며 두께가 더 얇은 LLDPE를 사용하여 수동형채집기로서의 적용 가능성을 알아보았다. 산출되어진 $K_{LLDPE\text{-}W}$의 범위는 $10^{2.76}$(Acy)~$10^{6.57}$(IncdP)이며 $K_{LDPE\text{-}W}$와 비교하였을 때 고

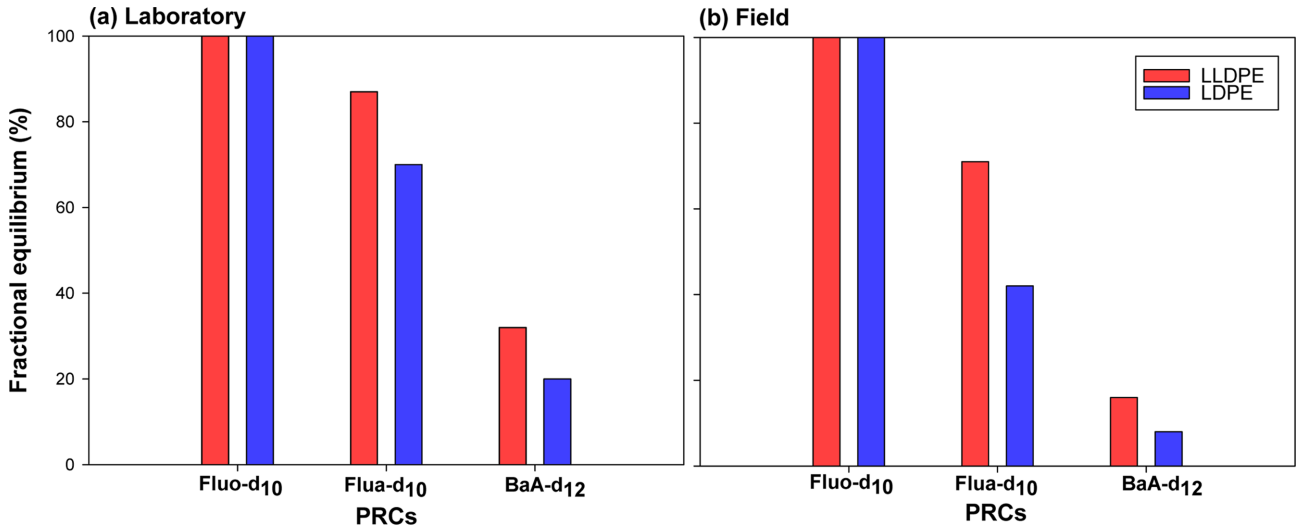


**Fig. 3.** Fractional equilibrium of LLDPE using three PRCs in laboratory and field.

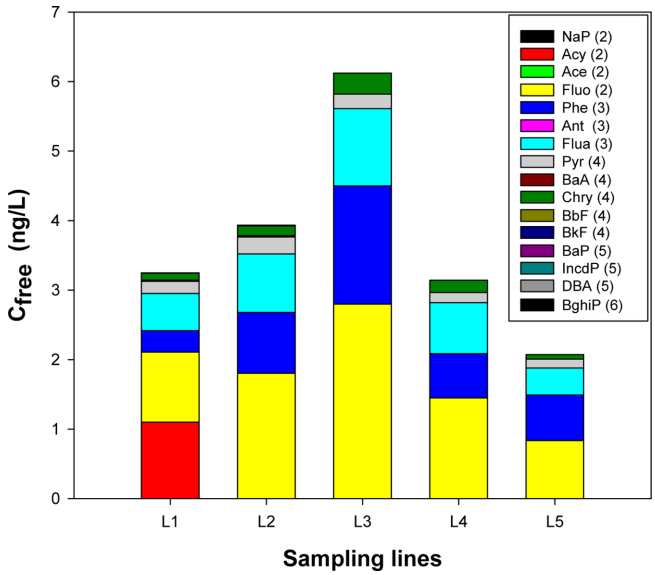


**Fig. 4.** Concentration of freely dissolved PAHs (ng/L) measured using LLDPE in Yellow Sea and South Sea. Number in parentheses means the number of benzene rings.

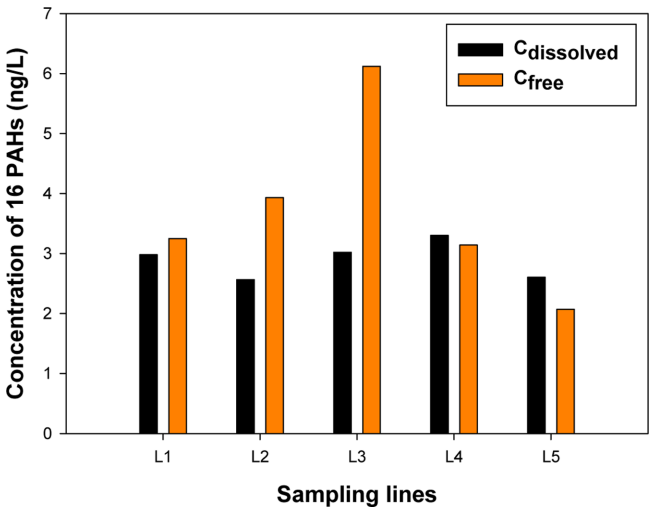


**Fig. 5.** Freely dissolved concentration and dissolved concentration of PAHs (ng/L) in the field.

분자인 두 화합물(BghiP, DBA)을 제외한 나머지 PAHs 화합물에 대해 유사하였다. 또한 실행보정물질로 LLDPE 및 LDPE의 평형 도달정도를 비교하였을 때, 저분자 PAHs 화합물은 모두 평형에 도달하였지만, 중분자 PAHs 화합물의 경우 LLDPE가 LDPE보다 평균 18% 높았다. 이는 LLDPE가 LDPE에 비해 두께가 더 얇아 상대적으로 짧은 노출기간에도 분자량이 큰 화합물을 측정할 수 있었다. 본 연구에서 고속회전형 수동형채집기 장치를 이용하여 LLDPE로부터 황해와 남해에서 생물이 직접 이용하는 자유용존상 PAHs 농도를 초저농도 수준으로 측정하였다. 또한 기존의 방법인 대용량 채수법보다 수동형채집기에서 검출된 화합물의 개수가 많았다. 이러한 결과는 추후 오염원 파악 및 생물학적 영향을 정확히 평가할 수 있는 유용한 기법으로 판단되었다.

## 후 기

본 연구는 한국해양과학기술원 “고속회전형 수동형채집기를 활용한 자유용존상 난분해성오염물질 측정(TE99882)”, 한국연구재단 “퇴적물 공극수에서 PSD를 이용한 ex-situ PAHs 측정(NRF-2017R1A2B4008737)”의 지원을 받아 수행되었습니다.

## References

[1] Adams, R.G., Lohmann, R., Fernandez, L.A., MacFarlane, J.K. and Gschwend, P.M., 2007, Polyethylene devices: Passive samplers for measuring dissolved hydrophobic organic compounds in aquatic environments, Environ. Sci. Technol, 41(4), 1317-1323.

[2] Ahrens, L., Daneshvar, A., Lau, A.E. and Kreuger, J., 2018, Concentrations, fluxes and field calibration of passive water samplers for pesticides and hazard-based risk assessment, Sci. Total Environ, 637, 835-843.

[3] Alvarez, D.A., Petty, J.D., Huckins, J.N., Jones-Lepp, T.L., Getting, D.T., Goddard, J.P. and Manahan, S.E., 2004, Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments, Environ. Toxicol. Chem: An International Journal, 23(7), 1640-1648.

[4] Anderson, K., Sethajintanin, D., Sower, G. and Quarles, L., 2008, Field trial and modeling of uptake rates of in situ lipid-free polyethylene membrane passive sampler, Environ. Sci. Technol, 42(12), 4486-4493.

[5] Arp, H.P.H., Hale, S.E., Elmquist Krusåå, M., Cornelissen, G., Grabanski, C.B., Miller, D.J. and Hawthorne, S.B., 2015, Review of polyoxymethylene passive sampling methods for quantifying freely dissolved porewater concentrations of hydrophobic organic contaminants, Environ. Toxicol. Chem, 34(4), 710-720.

[6] Bao, L. and Zeng, E.Y., 2011, Passive sampling techniques for sensing freely dissolved hydrophobic organic chemicals in sediment porewater, Trends Analyt Chem, 30(9), 1422-1428.

[7] Booij, K., Hofmans, H.E., Fischer, C.V. and Van Weerlee, E.M., 2003, Temperature-dependent uptake rates of nonpolar organic compounds by semipermeable membrane devices and low-density polyethylene membranes, Environ. Sci. Technol, 37(2), 361-366.

[8] Booij, K., F. Smedes and E.M. Van Weerle, 2002, Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive water samplers, Chemosphere, 46(8), 1157-1161.

[9] Brenner, R.C., Magar, V.S., Ickes, J.A., Abbott, J.E., Stout, S.A., Crecelius, E.A. and Bingler, L.S., 2002, Characterization and fate of PAH-contaminated sediments at the Wyckoff/Eagle Harbor Superfund site, Environ. Sci. Technol, 36(12), 2605-2613.

[10] Baussant, T., Sanni, S., Skadsheim, A., Jonsson, G., Børseth, J.F. and Gaudebert, B., 2001, Bioaccumulation of polycyclic aromatic compounds: 2. Modeling bioaccumulation in marine organisms chronically exposed to dispersed oil, Environ. Toxicol. Chem, 20(6), 1185-1195.

[11] Choi, Y., Cho, Y. and Luthy, R.G., 2013, Polyethylene–water partitioning coefficients for parent-and alkylated-polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls, Environ. Sci. Technol, 47(13), 6943-6950.

[12] Cornelissen, G., Pettersen, A., Broman, D., Mayer, P. and Breedveld, G.D., 2008, Field testing of equilibrium passive samplers to determine freely dissolved native polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations, Environ. Toxicol. Chem, 27(3), 499-508.

[13] Fernandes, M., Sicre, M., Boireau, A. and Tronczynski, J., 1997, Polyaromatic hydrocarbon (PAH) distributions in the Seine River and its estuary, Mar. Pollut. Bull, 34(11), 857-867.

[14] Fernandez, L.A., W. Lao, K.A. Maruya and R.M. Burgess, 2014, Calculating the diffusive flux of persistent organic pollutants between sediments and the water column on the Palos Verdes Shelf Superfund Site using polymeric passive samplers, Environ. Sci. Technol, 48, 3925-3934.

[15] Fernandez, L.A., MacFarlane, J.K., Tcaciuc, A.P. and Gschwend, P.M., 2009, Measurement of freely dissolved PAH concentrations in sediment beds using passive sampling with low-density polyethylene strips, Environ. Sci. Technol, 43(5), 1430-1436.

[16] Figueiredo, K., Mäenpä, K., Lyytikäinen, M., Taskinen, J. and Leppänen, M.T., 2017, Assessing the influence of confounding biological factors when estimating bioaccumulation of PCBs with passive samplers in aquatic ecosystems, Sci. Total Environ, 601, 340-345.

[17] Gao, X., Xu, Y., Ma, M., Rao, K. and Wang, Z., 2019, Simultaneous passive sampling of hydrophilic and hydrophobic emerging organic contaminants in water, Environ. Toxicol. Chem, 178, 25-32.

[18] 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.

[19] Guibal, R., Buzier, R., Charriau, A., Lissalde, S. and Guibaud, G., 2017, Passive sampling of anionic pesticides using the Diffusive Gradients in Thin films technique (DGT), Anal. Chim. Acta, 966, 1-10.

[20] Huckins, J.N., Tubergen, M.W. and Manuweera, G.K., 1990. Semipermeable membrane devices containing model lipid: A new approach to monitoring the bioavaiiability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential. Chemosphere, 20(5), 533-552.

[21] Huckins, J.N., Petty, J.D., Orazio, C.E., Lebo, J.A., Clark, R.C., Gibson, V.L., Gala, W.R. and Echols, K.R., 1999, Determination of uptake kinetics (sampling rates) by lipid-containing semipermeable membrane devices (SPMDs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water, Environ. Sci. Technol, 33(21), 3918-3923.

[22] Jacquet, R., Miège, C., Smedes, F., Tixier, C., Tronczynski, J., Togola, A., Berho, C., Valor, I., Llorca, J. and Barillon, B., 2014, Comparison of five integrative samplers in laboratory for the monitoring of indicator and dioxin-like polychlorinated biphenyls in water, Chemosphere, 98, 18-27.

[23] Joyce, A.S., Pirogovsky, M.S., Adams, R.G., Lao, W., Tsukada, D., Cash, C.L., Haw, J.F. and Maruya, K.A., 2015, Using performance reference compound-corrected polyethylene passive samplers and caged bivalves to measure hydrophobic contaminants of concern in urban coastal seawaters, Chemosphere, 127, 10-17.

[24] Kingston, J.K., Greenwood, R., Mills, G.A., Morrison, G.M. and Persson, L.B., 2000, Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments, J. Environ. Monit, 2(5), 487-495.

[25] Kim, D.Y. and Kwon, J.H., 2018, Determination of the partition coefficient between dissolved organic carbon and seawater using differential equilibrium kinetics, Environ. Pollut, 240, 177-183.

[26] K-WEATHER, 2020, http://www.kweather.co.kr/kma/kma_past.html? (accessed 2020.09.17.).

[27] Kwon, H. and Kwon, J., 2012, Measuring aqueous solubility in the presence of small cosolvent volume fractions by passive dosing, Environ. Sci. Technol, 46(22), 12550-12556.

[28] 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.

[29] Lee, H.J., Jang, Y.L., Jeong, H.J. and 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.

[30] Leslie, H.A., Oosthoek, A.J., Busser, F.J., Kraak, M.H. and Hermens, J.L., 2002, Biomimetic solid?phase microextraction to predict body residues and toxicity of chemicals that act by narcosis, Environ. Toxicol. Chem, 21(2), 229-234.

[31] Li, D., Zhou, L., Wang, X., He, L. and Yang, X., 2019, Effect of crystallinity of polyethylene with different densities on breakdown strength and conductance property, Materials, 12(11), 1746.

[32] Li, Y., Wang, H., Xia, X., Zhai, Y., Lin, H., Wen, W. and Wang, Z., 2018, Dissolved organic matter affects both bioconcentration kinetics and steady-state concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in zebrafish (Danio rerio), Sci. Total Environ, 639, 648-656.

[33] Liu, Y., Bu, Q., Cao, H., Zhang, H., Liu, C., He, X. and Yun, M., 2020, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Water from Wuhai and Lingwu Sections of the Yellow River: Concentrations, Sources, and Ecological Risk, J. Chem, 2020.

[34] Lohmann, R., Burgess, R.M., Cantwell, M.G., Ryba, S.A., MacFarlane, J.K. and Gschwend, P.M., 2004, Dependency of polychlorinated biphenyl and polycyclic aromatic hydrocarbon bioaccumulation in Mya arenaria on both water column and sediment bed chemical activities, Environ. Toxicol. Chem, 23(11), 2551-2562.

[35] Lohmann, R., J. Klanova, P. Kukucka, S. Yonis and K. Bollinger, 2012, PCBs and OCPs on a West-to-East transect: The importance of major current and net volatilization for PCBs in the Atlantic Ocean, Environ. Sci. Technol, 46, 10471-10479.

[36] Lohmann, R., Dapsis, M., Morgan, E.J., Dekany, V. and Luey, P.J., 2011, Determining air-water exchange, spatial and temporal trends of freely dissolved PAHs in an urban estuary using passive polyethylene samplers, Environ. Sci. Technol, 45(7), 2655-2662.

[37] Luellen, D.R. and Shea, D., 2002, Calibration and field verification of semipermeable membrane devices for measuring polycyclic aromatic hydrocarbons in water, Environ. Sci. Technol, 36(8), 1791-1797.

[38] May, W.E., Wasik, S.P. and Freeman, D.H., 1978, Determination of the solubility behavior of some polycyclic aromatic hydrocarbons in water, Analyt. Chem, 50(7), 997-1000.

[39] Means, J.C., Wood, S.G., Hassett, J.J. and Banwart, W.L., 1980, Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils. Environ. Sci. Technol, 14(12), 1524-1528.

[40] Meng, Y., Liu, X., Lu, S., Zhang, T., Jin, B., Wang, Q., Tang, Z., Liu, Y., Guo, X. and Zhou, J., 2019, A review on occurrence and risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in lakes of China, Sci. Total Environ, 651, 2497-2506.

[41] Mills, G.A., Vrana, B., Allan, I., Alvarez, D.A., Huckins, J.N. and Greenwood, R., 2007, Trends in monitoring pharmaceuticals and personal-care products in the aquatic environment by use of passive sampling devices, Anal. Bioanal. Chem, 387(4), 1153-1157.

[42] Minick, D.J., Paulik, L.B., Smith, B.W., Scott, R.P., Kile, M.L., Rohlman, D. and Anderson, K.A., 2019, A passive sampling model to predict PAHs in butter clams (Saxidomus giganteus), a traditional food source for Native American tribes of the Salish Sea Region, Mar. Pollut. Bull, 145, 28-35.

[43] Monteyne, E., Roose, P. and Janssen, C.R., 2013, Application of a silicone rubber passive sampling technique for monitoring PAHs and PCBs at three Belgian coastal harbours, Chemosphere, 91(3), 390-398.

[44] Muijs, B. and Jonker, M.T., 2012, Does equilibrium passive sampling reflect actual in situ bioaccumulation of PAHs and petroleum hydrocarbon mixtures in aquatic worms?, Environ. Sci. Technol, 46(2), 937-944.

[45] Murakami, M., Nakajima, F. and Furumai, H., 2004, Modelling of runoff behaviour of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from roads and roofs, Water Res, 38(20), 4475-4483.

[46] Ochiai, N., Sasamoto, K., David, F. and Sandra, P., 2016, Solvent-assisted stir bar sorptive extraction by using swollen polydimethylsiloxane for enhanced recovery of polar solutes in aqueous samples: Application to aroma compounds in beer and pesticides in wine, J. Chromatogr. A, 1455, 45-56.

[47] Ouyang, G., Zhao, W., Bragg, L., Qin, Z., Alaee, M. and Pawliszyn, J., 2007, Time-weighted average water sampling in Lake Ontario with solid-phase microextraction passive samplers, Environ. Sci. Technol, 41(11), 4026-4031.

[48] Qiao, M., Qi, W., Liu, H. and Qu, J., 2014, Occurrence, behavior and removal of typical substituted and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in a biological wastewater treatment plant, Water Res, 52, 11-19.

[49] Qin, Z., L. Bragg, G. Ouyang, V.H. Niri and J. Pawliszyn, 2009, Solid-phase microextraction under controlled agitation conditions for rapid on-site sampling of organic pollutants in water, J. Chromatogr. A, 1216, 6979-6985.

[50] Sabaliūnas, D., Ellington, J. and Sabaliūnien, I., 1999, Screening

bioavailable hydrophobic toxicants in surface waters with semi-permeable membrane devices: role of inherent oleic acid in toxicity evaluations, Ecotoxicol. Environ. Saf, 44(2), 160-167.

[51] Sanders, J.P., Andrade, N.A. and Ghosh, U., 2018, Evaluation of passive sampling polymers and nonequilibrium adjustment methods in a multiyear surveillance of sediment porewater PCBs, Environ. Toxicol. Chem, 37(9), 2487-2495.

[52] Schintu, M., Marrucci, A., Marras, B., Atzori, M. and Pellegrini, D., 2018, Passive sampling monitoring of PAHs and trace metals in seawater during the salvaging of the Costa Concordia wreck (Parbuckling Project), Mar. Pollut. Bull, 135, 819-827.

[53] Vermeirssen, E.L., Bramaz, N., Hollender, J., Singer, H. and Escher, B.I., 2009, Passive sampling combined with ecotoxicological and chemical analysis of pharmaceuticals and biocides–evaluation of three Chemcatcher™ configurations, Water Res, 43(4), 903-914.

[54] Vinturella, A.E., Burgess, R.M., and Coull, B.A., Thompson, K.M., and Shine, J.P., 2004, Use of passive samplers to mimic uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons by benthic polychaetes, Environ. Sci. Technol., 38(4), p1154-1160.

[55] Vrana, B., Mills, G.A., Dominiak, E. and Greenwood, R., 2006, Calibration of the Chemcatcher passive sampler for the monitoring of priority organic pollutants in water, Environ. Pollut, 142(2), 333-343.

[56] Walters, R.W. and Luthy, R.G., 1984. Equilibrium adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water onto activated carbon, Environ. Sci. Technol, 18(6), 395-403.

[57] Wang, S., Lao, W., Li, H. and You, J., 2020, Measuring bioconcentration factors of sediment-associated fipronil in Lumbriculus variegatus using passive sampling techniques, J. Hazard. Mater, 393, 122420.

[58] Wise, S., Bonnett, W.J., Guenther, F.R. and May, W.E., 1981, A relationship between reversed-phase C18 liquid chromatographic retention and the shape of polycyclic aromatic hydrocarbons, J. Chromatogr. Sci, 19(9), 457-465.

[59] Wu, Y., Wang, X., Li, Y. and Hong, H., 2011, Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater from the Western Taiwan Strait, China, Mar. Pollut. Bull, 63(5-12), 459-463.

[60] 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.

Received 7 October 2020
Revised 10 November 2020
Accepted 16 November 2020