

연구논문

해양환경 중 수동 수질시료채취장치(PWSD)를 이용한 PCBs 모니터링

이인석^{1†} · 최민규² · 오정은³

¹국립수산과학원 남동해수산연구소

²국립수산과학원 남해수산연구소

³부산대학교 화공생명·환경공학부

Monitoring of PCBs in Marine Environment Using Passive Water Sampling Device

In-Seok Lee^{1†}, Minkyu Choi², and Jeong-Eun Oh³

¹*Southeast Sea Fisheries Research Institute, National Institute of Fisheries Science (NIFS), Tongyeong, 53085, Korea*

²*South Sea Fisheries Research Institute, NIFS, Yeosu, 59780, Korea*

³*Department of Environmental Engineering, Pusan National University, Busan, 46241, Korea*

Received October 29, 2020 / Revised December 7, 2020 / Accepted December 8, 2020

This study focuses on the feasibility of using a passive sampling device (PWSD) in marine environment. To evaluate this availability, PWSDs were deployed at seven sampling sites in Jinhae Bay for eight weeks. Four sites were in the open sea, and three sites were located in a semi-closed inner bay. To account for the adsorption losses caused by turbulence and biofouling during the sampling period, a performance reference compound (PRC) with a triolein adsorbent was spiked into a semipermeable membrane device (SPMD). The PRC recoveries were 40~78%, and the sampling rates were 2.2~7.9 L/day, as calculated using the SPMD Water Concentration Estimator v5-1 provided by the U.S. Geological Survey. The concentrations of polychlorinated biphenyls (PCBs) in PWSD were highly correlated ($r = 0.962$, $p < 0.01$) with those in the bivalves (*Mytilus edulis*) that were collected from the same sites where the PWSDs were deployed. However, the distribution patterns of the PCB homologues were slightly different between the PWSD and bivalves. Particles remaining in the gut of the bivalves may affect the relatively higher-molecular-weight PCBs (hexa- and hepta-). PWSD-converted PCB concentrations calculated using the SPMD Water Concentration Estimator v5-1 in the PWSDs were also highly correlated ($r = 0.839$, $p < 0.01$) with the average PCB concentrations in the seawater samples that were collected from the PWSD locations on the PWSD deployment and retrieval days. The results of principle component analysis and cluster analysis revealed different distribution patterns of the PCB homologues in the PWSDs, bivalves, and seawater.

Key words: Passive sampling, PWSD, PCB, Marine environment, Seawater, Bivalve

1. 서 론

해양생태계에 악영향을 미치는 다양한 오염물질들은 대부분 육상에서 기원하여 다양한 경로를 통해 최종적으로 해양환경에 유입되고, 해양생태계 먹이사슬을 통해 최상위 단계인 해양 포유류나 인간으로 전이된다.^{1,2)} 따라서 해양생태계에 잔류하는 오염물질의 분포와 거

동을 조사하기 위한 다양한 방법들이 시도되어 오고 있다.^{3,4)} 그러나 해수의 흐름이 일정하지 않고 시간에 따라 유동성이 큰 해양환경의 특성상 해수 중 잔류하는 오염물질은 기존의 그랩 샘플링 (grab sampling) 방법에 의해서는 시료채취 순간의 단편적인 오염물질 농도 정보만을 제공하기 때문에 결과의 대표성에 한계가 있으며, PCBs (Polychlorinated biphenyls)와 같은 극미량

[†]To whom correspondence should be addressed.

유해오염물질은 대용량 시료가 요구되고 정량화에도 어려움이 있다.^{4,5)} 이로 인해 국가해양환경측정망의 해수 부분에서도 잔류성유기오염물질에 대해서는 대부분 모니터링 되지 않고 있다.⁶⁾ 또한 해양환경 조사 정점의 단편적인 농도 정보는 오염물질의 해양생태계 및 해양생물에 미치는 영향을 제대로 평가하기 어렵다는 단점도 가진다. 따라서 장기간 해수 모니터링을 통한 극미량 유해오염물질 잔류량 평가와 거동 조사를 위한 새로운 분석 기법의 필요성이 요구되고 있다.

이에 대한 대안으로 개발 초기에는 담수에 대해 주로 적용하던 수동 수질시료채취장치 (Passive water sampling devices, PWSDs)의 해양환경 적용 연구들이 최근에 지속적으로 이루어지고 있다.^{3-5,7,8)} PWSD는 기기적인 조작 없이도 수중에 장시간 노출하여 극미량 유해물질을 포집하는 원리이기 때문에 해수 중 낮은 농도로 잔류하는 유해물질을 포집할 수 있는 대안으로 간주되고 있다. 특히 SPMD (Semipermeable membrane device)의 경우 생물상의 지질 (lipid)과 비슷한 비극성 (lipophilic) 지질인 트리올레인 (triolein)을 흡착 지질 (storage lipid)로 사용하기 때문에 일정기간 동안 PWSD를 통해 얻어진 모니터링 결과는 실제 수 환경에 존재하는 생물상들의 오염물질 축적 및 노출 정도를 반영할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 따라서 PWSD의 생물모방 (biomimetic) 모니터링 기능은 생물에 농축되는 실질적인 값에 가까운 결과를 산출할 수 있어 해양 생태독성관리를 기반으로 한 연구에 있어 활용가치가 크다고 할 수 있다. 이를 활용하여 미국 해양대기청 (NOAA)에서는 Mussel watch program과 연계하여 PWSD를 해양환경 중에 적용하는 연구를 시도하고 있으며, NOAA에서 PWSD를 해양환경에 접목하는 이유 역시 정점별 이매패류 (mussel, bivalve) 모니터링에 있어 샘플 채취에 어려움이 있음을 확인하고 이에 대한 대안으로 PWSD를 적용하고 있는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 국내의 경우 PWSD 연구가 간헐적으로 담수에 대해 일부 진행된 바 있으며, 해양환경에 대해서도 일부 적용된 바 있으나, PWSD와 해수, 생물 사이의 유해물질 잔류량에 대한 상관성 연구는 부족하기 때문에 향후 PWSD를 이용한 해양환경 중 유해물질 모니터링을 위해서는 다각도의 접근이 필요하다.¹⁰⁻¹²⁾

특히 본 연구에서는 PWSD를 적용하기 위해 한계점으로 여겨지는 몇몇 한계점 중 해양환경 적용을 위해서 두가지 점을 고려하였다. 첫번째는 해수의 큰 유동성으로 인해 야기되는 것으로 수중에 노출된 막막

(membrane)의 두께에 영향을 주어 물질 전달 (mass transfer)에 영향을 주는 난류 (turbulence)이다. 두번째는 우리나라 특성상 연안에 산재한 양식활동으로 인해 해수 중에는 다양한 박테리아나 이매패류 치패와 같은 부착 미생물이 다량 분포하기 때문에 이로 인해 샘플링 기간 동안 야기되는 것으로 수층 (aqueous)과 막막 사이의 두께 증가에 따른 물질 전달 방해를 일으키는 생물부착손실 (biofouling)이다.^{13,14)}

따라서 PWSD를 적용함에 있어 오염물질의 흡착 동역학 (uptake kinetics)에 영향을 미치는 인자들의 영향을 제거 및 극복하기 위한 연구에서, Huckins 등은¹⁴⁾ 오염물질의 PWSDs 흡착과정에서 발생하는 손실에 대한 보정 (calibration)을 위해 PRC (Performance reference compound)의 이용을 제안했다. PRC는 자연환경 중에는 거의 존재하지 않는 물질로서 (¹³C₁₂나 ²H₁₀로 치환된 물질) 샘플링 단계 이전에 막막 내에 주입한 (spiking) 후 분석 단계에서 회수되는 정도에 따라 실제 물질의 흡착에 대한 보정이 가능하다. 따라서 본 연구에서는 이에 대한 보정을 위해 PRC 적용을 고려하였으며, 선행 연구^{13,14)}에서 효율이 높은 PRC로 제안된 ¹³C₁₂-PCB-14를 선택하여 적용하였다. 해양환경 적용을 위한 대상 물질로는 대표적인 잔류성유기오염물질인 PCBs를 선정하였다. PCBs는 해양환경 중에서 빈번하게 검출되는 유해물질이며, 수산물 섭취를 통해 노출되는 다이옥신류 독성의 70% 가량을 차지하기 때문에 수산물 섭취를 통한 유해물질 인체노출 평가를 위해 적절한 물질이다.¹⁵⁾

이를 통해 해수 중 잔류하는 유해물질 분포와 거동을 파악하고 생물상들의 오염물질 축적 및 노출 정도를 반영할 수 있는 효율적인 모니터링 기법의 일환으로 PWSD를 해양환경에 적용하여 향후 해수 내 극미량유해오염물질 모니터링 기법 확립을 위한 기초자료를 마련하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. PWSD의 제작 및 해양환경 적용

본 연구에서 적용한 PWSD는 이 등^{11,12)}이 적용한 SPMD 타입으로 담수 환경에 대해 적용했던 것을 해양 환경에 적용하였다. 적용한 PWSD는 크게 흡착제를 충전하는 SPMD 막막과 막막을 고정시키는 캐니스터 (canister)로 구성되어 있다. SPMD membrane에는 PCBs 포집을 위한 트리올레인 1 mL (=0.98 g)와 PRC인 ¹³C₁₂-PCB14를 충전한 후 캐니스터에 고정하여 PWSD를 제

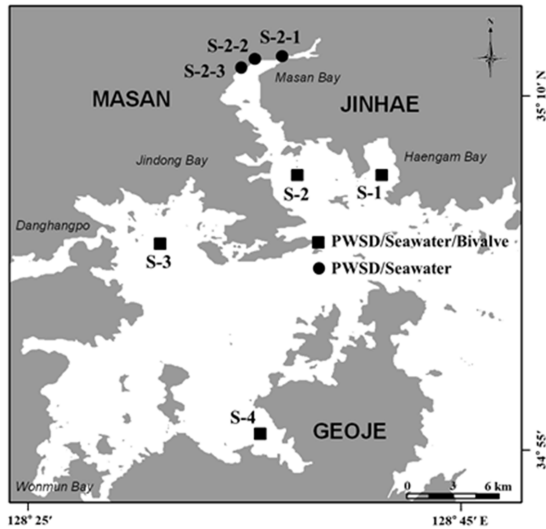


Fig. 1. Locations of PWSD-deployed sites and sampling sites of seawaters and bivalves.

작하였다.

제작된 PWSD를 이용해 해양환경 내 유해물질 공간 분포 조사를 수행하기 위해 진해만을 대상해역으로 선정하였다. 진해만은 국토교통부 특별관리해역인 마산만을 포함하며, 다양한 오염원이 산재해 있는 유해물질 오염우려해역이다 (Fig. 1). 대표적인 해역으로는 선박 입출항이 잦은 행암만 (S-1), 하수처리장 방류수와 창원 지역에서 유입되는 육상오염원을 포함한 마산만 (S-2), 다양한 양식활동이 이루어지고 있는 진동만 (S-3)과 조 선소를 포함한 다양한 오염원을 포함하고 있는 고현만 (S-4)이 있다. 이와 같은 4개 해역을 PWSD 해양환경 적용을 위한 대표 시료 채취 정점으로 선정하여 PWSD를 설치하였다. 이 외에도 마산만이 국내 해역 중 가장 오염도가 심한 해역임을 감안해 마산만 내측으로 부더의 유해물질 부하량이 클 것으로 판단하여 마산만 내측 주요하천인 창원천(S2-1), 산호천(S2-2), 회원천(S2-3)의 마산만 합류지점에도 PWSD를 설치하였다 (Fig. 1). 유해물질 포집을 위해 해수 표층에서 1 m 내외에 설치하고, 정점별로 해로 표시나 구분을 위해 설치된 부이 (buoy)를 이용하거나 양식장 반경 표시용 부이에 설치했으며, 하천 합류부의 경우는 교각이나 큰 돌에 매달아 설치하였다. 해수 내에서 유동이 줄이기 위해 10 kg 추를 하단에 매달고 분실되지 않게 부이에 단단히 고정 하였다.

2.2. PWSD 회수 및 해수/이매패류 시료 채취

정점별 유해물질 공간 분포 조사를 위해 진해만 7정 점에 대해 2012년 1월~3월까지 약 8주 가량 PWSD를 설치하였다. 약 4주가 지난 시점에 PWSD 점검과 부착 미생물이나 녹조류 등 제거를 위해 공기와의 접촉을 최소화하는 시간 내에 솔 등으로 외부 캐니스터 세척을 수행하였다. 8주가 지난 시점에 회수한 PWSD는 현장에서 SPMD를 회수한 후 즉시 증류수에 담근 후 표면의 조류와 기타 이물질을 부드러운 솔로 가볍게 문질러 제거하였다. 무기물 제거를 위해 노말 헥산 (n-hexane, Hx)으로 세정한 1 N 염산 용액에 30초간 담그는 과정을 수행한 후 증류수에 담긴 갈색 유리병에 넣어 냉장 상태로 실험실로 옮겨왔다. PWSD에 의한 대상물질 포 집 패턴과 해수 내 분포 패턴 비교를 위해 PWSD를 설치한 7정점에 대하여 PSD 설치일과 회수일에 해수를 채취하여 냉장상태로 실험실로 옮겨왔다. 또한 이매 패류에 대한 대상물질 노출 및 축적 패턴 비교평가를 위해 정점 주변에서 PWSD 회수 시기에 맞추어 이매 패류 (진주담치, *Mytilus edulis*)를 진해만 4정점 (S-1~4)에서 채취하여 냉동하여 실험실로 옮겨왔다.

2.3. 매체별 PCBs 및 PBDEs 분석방법

2.3.1. SPMD, 해수, 이매패류 중 PCBs 및 PBDEs 추출

SPMD 분석방법은 이전 연구에서 기술한 바와 같으며^{11,12)} 현장에서 전처리 후 증류수에 넣어 실험실로 가져온 SPMD 박막을 아세톤, 이소프로판올 순서로 수분을 제거하고 후드에서 건조하였다. 건조한 박막은 헥산 500 mL에 16시간 (18°C) 동안 투석 (dialysis)하는 과정을 두 번 수행한 뒤 Hx를 회수하여 흡착된 물질을 회수하였다. 회수한 용액은 10 mL로 농축하였으며, 이 중 1 mL를 분취하여 PCBs 분석용 시료로 하였다. 해수 시료의 경우 GF/F와 ENVI-disk 여과지에 여과하여 건조시킨 후 추출용 내부표준물질 (PCB-LCS-H, Wellington Laboratories Inc., Canada; ¹³C₁₂- CBs-1, 3, 4, 8, 15, 19, 28, 52, 54, 70, 77, 81, 95, 101, 104, 105, 114, 118, 123, 126, 138, 153, 155, 156, 157, 167, 169, 170, 180, 188, 189, 202, 205, 208, 209)을 주입하였으며, 속실렛 장치를 이용해 디클로로메탄 (DCM)과 Hx 혼합 용매(3:1) 200 mL를 추출 용매로 16시간 이상 추출하여 회전증발농축기로 농축한 후 PCBs 분석용 시료로 하였다. 이매패류 시료는 습시료 50 g을 1 L의 분액 여두에 넣고, 1 N-수산화칼륨/에탄올 300 mL를

첨가하였다. 여기에 내부표준물질 (PCB-LCS- H)을 첨가하여 알칼리 분해한 후 Hx으로 회수하고 회전증발농축기 및 질소 농축 장치를 이용하여 농축한 후 PCBs 분석용 시료로 하였다.

이매패류의 지방량은 가식부를 동결건조 후 3g을 지방추출장치(Soxttherm, Gerhardt, Germany)를 이용하여 Hx으로 추출한 후 전후 무게차로 산출하였다.

2.3.2. SPMD, 해수, 이매패류 추출액에 대한 PCBs 분석방법

PCBs 분석을 위해 추출한 PWSD에는 내부표준물질 (PCB-LCS-H)을 주입하였고 해수 및 이매패류 시료와 같이 무수황산나트륨 (Wako chemicals, Japan) 1g - 중성 실리카겔 (neutral, 70-230 mesh; Merck, Darmstadt, Germany) 1g, 2% (w/w) 1M 수산화칼륨 실리카겔 1g - 중성 실리카겔 3g, 44% (w/w) 황산 실리카겔 3g - 22% (w/w) 황산 실리카겔 1g - 중성 실리카겔 2g - 10% (w/w) 질산은 실리카겔 1g - 중성 실리카겔 1g - 무수 황산나트륨 1g이 충전된 다층실리카겔 컬럼을 Hx: DCM (9:1) 200 mL로 용출시켰다. 농축한 시료는 실린지 첨가용 내부표준물질 (PCB-ISS-H, Wellington Laboratories; ¹³C₁₂- CBs-9, 37, 79, 111, 162, 194, 206)을 주입하여 기기분석용 시료로 하였다. Mono- 부터 deca-CBs 82종 (CBs 1, 3, 4, 6, 8, 10, 15, 16, 18, 19, 22, 28, 31, 33, 37, 40, 41, 44, 49, 52, 54, 60, 66, 70, 74, 77, 81, 84, 85, 87, 90, 95, 97, 99, 101, 104, 105, 110, 114, 118, 119, 123, 126, 128, 129, 135, 137, 138, 141, 149, 151, 153, 155, 156, 157, 158, 167, 168, 169, 170, 171, 174, 177, 178, 180, 183, 187, 188, 189, 191, 193, 194, 199, 200,

201, 202, 203, 205, 206, 207, 208, 209)은 DB-5MS 모세관 컬럼 (J&W Scientific, Palo Alto, CA, USA)이 장착된 가스크로마토그래프-고분해능질량분석기 (HRGC-HRMS, JMS-800D, JEOL, Japan)로 분석하였으며, 기기분석 조건을 Table 1에 나타냈다.

2.3.3. 정도관리

분석결과와 신뢰성을 위해 정도관리를 수행하였으며, 시료간 교차오염 체크를 위한 바탕시료에서는 대상물질인 82종 PCB 이성체가 검출한계 미만으로 검출되었다. 물질별 검출한계는 S/N 비 (signal to noise ratio)의 3 이상으로 산정하였으며, mono-에서 deca-PCBs에 대해 해수는 0.03~0.1 pg/L, 이매패류는 0.1~0.3 pg/g이었다. 실린지 첨가용 내부표준물질에 대한 정제용 내부표준물질 35종의 회수율은 해수 81.7~102.1%, 이매패류 80.2~107.7%, PWSD 87.8~110.4%로 환경부의 잔류성유기오염물질 공정시험기준에서 제시한 기준 [하천수/호소수 및 조개류(이매패류), 50~120%])를 만족하였다. 분석법의 정확도 평가를 위해 이매패류와 PWSD에 대한 표준참조물질로 이매패류인 진주담치 내 PCBs 인증값을 제공하는 NIST의 SRM2974a (NIST, Gaithersburg, MD, USA)를 분석하였으며, 인증값에 대한 정확도는 81.3~113.1%였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PRC를 통한 진해만 PWSD 샘플링 정보

진해만 내 7정점에 대해 PWSD를 약 8주간 노출하였으며 세부적인 정점별 샘플링 기간을 포함한 PWSD 샘플링 정보를 Table 2에 나타내었다. PRC(¹³C₁₂-PCB-14)

Table 1. Instrumental conditions for PCBs analysis by HRGC/HRMS

Conditions		
HRGC	Column	DB-5MS (60 m length × 0.25 mm I.D. × 0.25 μm film thickness)
	Carrier gas	He (99.9999%) at 1.2 mL/min
	Injection Temp.	280°C
	Injection mode	Splitless, 2 μL injection
	Oven Temp. program	100°C(4 min)→20°C/min→180°C(10 min)→2°C/min→220°C(0 min)→3°C/min→300°C(6.33 min)
HRMS	Interface Temp.	270°C
	Ionization mode	Electron impact ionization
	Ionization voltage	38 eV
	Accel. voltage	10 kV
	Resolution	> 10,000
	Detection mode	Selected ion monitoring

Table 2. PWSD sampling information using PRC

	S1	S2	S3	S4	S2-1	S2-2	S2-3
Sampling period (day)	59	56	58	58	54	54	53
PRC recovery (%)	42	40	58	41	61	62	78
Rs, sampling rate (L/day) ¹	7.2	7.9	4.5	7.4	4.4	2.2	2.3
Strength of turbulence ²	S	S	M	S	M	L	L
Visual biofouling	Light	Light	Light	Light	Light	Light	Light
Temp. in sampling period (°C)	6.3-6.8	6.2-6.3	5.3-6.0	5.6-6.5	5.3-5.8	5.1-7.2	7.1-7.3

¹SPMD water conc. Estimator v5-1, USGS¹⁶⁾

²Verweij et al. (2004) (L, Low < 3; 3 ≤ M, Moderate < 5; S, Strong ≥ 5)²⁰⁾

회수율 (PRC recovery)에 따른 정점별 샘플링 효율(Rs, sampling rate)을 평가하였으며, Rs에 따른 난류 강도, 육안으로 보이는 생물부착손실 정도를 평가하여 Table 2에 나타내었다. PRC 회수율에 따른 Rs 산출은 미국 지질보호국 (USGS, U.S. Geological Survey)에서 제공하는 SPMD Water Concentration Estimator (v5-1, USGS)를 사용하였다.¹⁶⁾ PRC 회수율은 40~78% 수준이었는데 Richardson 등¹⁷⁾은 이상적으로 적용된 PWSD의 경우 20~80% 수준의 PRC 회수율 보이며, 유해물질 포집 보정이 가능한 값으로 활용할 수 있다고 하였다. 따라서 이 값을 활용해 SPMD를 통한 해수 샘플링 효율을 PRC 보정으로 구한 결과 정점별 Rs는 2.2~7.9 L/day로 산출되었다. 마산만 내측인 하천 합류부 S2-1~S2-3 정점은 2.2~4.4 L/day의 sampling rate를 보여 마산만 내측이 해수 교환율이 낮은 반폐쇄적인 만이라는 기존 연구결과와 일치했다.¹⁸⁾ S3의 진동만 역시 Rs가 4.5 L/day로 진동만 내 해수 교환율이 낮다는 기존의 연구와 부합하는 결과를 보였다.¹⁹⁾ 이러한 Rs 결과는 해수 유동 모델링을 활용해 해수 교환율을 구하는 연구^{18,19)}에도 실제 현장 결과로 성공적으로 활용될 수 있음을 보였다. 진동만과 마산만 내측과 달리 행암만, 고현만, 마산만 외측은 7.2-7.9 L/day의 Rs 결과를 보여 이러한 정점들에서는 해수 유동과 교환율이 높아 샘플링 효율이 높음을 보여줬다. 이와 같은 Rs 값에 대해 Verweij 등²⁰⁾은 난류의 강도를 평가했는데, 난류가 약한 (low) 정도를 3 미만, 중간 (moderate) 정도를 3 이상 5 미만, 강한 (strong) 정도를 5 이상으로 구분하였다. 이 값을 적용하면 마산만 합류부의 산호천, 회원천이 약한 난류, 창원천과 진동만이 중간 난류, 행암만, 마산만 외측, 고현만이 강한 난류가 형성되는 정점이란 것을 알 수 있다. 부산 수영강에 PRC를 적용해 Rs를 측정된 PWSD 연구²¹⁾에서도 Rs가 1.4~3.5 L/day로 본 연구의 마산만 합류부 하천(S2-1~3) Rs 결과인 2.2~

4.4 L/day와 유사하게 나타났다. PWSD 회수 후 현장에서 SPMD 박막 외부의 소형 부착미생물과 조류 등을 제거한 후 육안으로 생물부착손실 정도를 박막 손상, 박막 내 흡착제 잔여량 정도 등으로 평가한 결과는 대부분 경미한 (light) 정도였다.

3.2. 진해만 PWSD와 이매패류 내 PCBs 농도 비교 및 분포 패턴

진해만 S1~S4의 4정점에 대해 약 8주간 노출한 PWSD와 PWSD 회수일에 정점 주변에서 채취한 이매패류 (진주담치) 내 PCBs 노출량 비교를 위해 각 매체에서의 PCBs 잔류수준을 Fig. 2에 나타내었다. PWSD 흡착제인 트리올레인과 이매패류의 지질은 유사한 성질을 가져 농축량 비교가 가능하기 때문에¹¹⁾ 농축량 비교를 위해 PWSD와 이매패류의 농도는 각 매체의 트리올레인과 지질 단위로 환산하였다. 그 결과 PWSD내

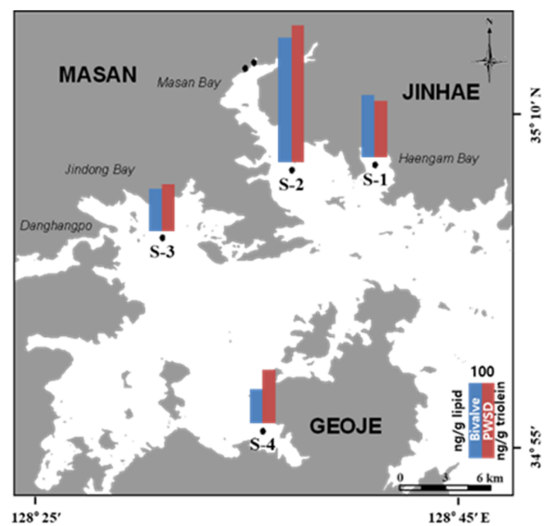


Fig. 2. PCB concentrations in PWSD (ng/g triolein) and bivalve (ng/g lipid).

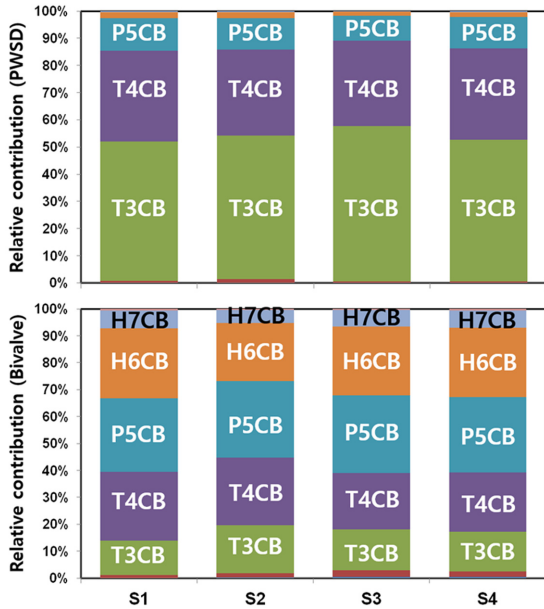


Fig. 3. Relative distributions of PCB homologues in PWSD and bivalve.

PCBs 잔류 수준은 63.3~179.1 ng/g 트리올레인을 이매패류는 45.4~163.3 ng/g 지질 범위로 유사한 수준을 나타냈다. 또한 정점별 PWSD와 이매패류 내 PCBs 농도 분포는 높은 상관성 ($r=0.962, p<0.01$)을 보이는 것으로 나타났다. 이는 PWSD가 PCBs를 포함한 유해물질의 정점별 분포 조사를 수행하는 것이 이매패류와 같은 수산생물 오염도 평가를 위한 좋은 대안이 될 수 있다는 것을 의미한다.

진해만 4정점의 PWSD와 이매패류 내 PCBs 분포 패턴을 비교한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. PCB 동족체 분포 패턴의 경우 PWSD에서 tri-CB가 50% 이상을 차지하였고, tetra-CB, penta-CB가 대략 50%의 분포율을 나타냈으며, 진해만 4개 정점에서 분포 패턴은 유사하였다. 이매패류 내 PCBs 분포 패턴 역시 정점에 관련없이 유사하였지만, PWSD 내 분포 패턴과는 다소 차이를 보였다. PWSD에서는 대부분을 차지한 tri~penta-CB의 분포율이 약 70%로 나타났는데 반해, PWSD에서는 거의 검출되지 않은 hexa-CB가 약 20%, hepta-CB가 약 10% 수준의 분포율을 보였다. 이에 대한 이유는 다양할 수 있는데 첫번째로는 진주담치와 같은 이매패류는 해수 섭취 (filter-feeding)를 통해 영양분을 포함한 모든 입자물질을 흡수한다. 본 연구에서는 이매패류 섭취를 통한 위해성 평가가 주목적이 아니라 PCB의 이매패류 축적을 보기 위한 것이기 때문에 해감

(depuration) 과정을 수행하지 않고 가식부 전체 (whole body)를 균질화하여 분석하였다. 이에 따라 이매패류 장기 내에 남아 있는 입자물질에 흡착된 고분자 PCB 동족체가 검출될 수 있다. Moon 등²²⁾은 PBDE와 같은 잔류성유기오염물질이 이매패류 장기 내에 잔류하는 입자물질의 영향으로 다른 수산생물 가식부와 다른 패턴을 보이는 것을 보고하였다. 또한 상대적으로 고분자인 hexa-, hepta-CBs의 옥탄물-물 분배계수의 값이 6.92~7.36으로 tri~penta-CBs의 5.67~6.74에 비해 다소 높다.²¹⁾ 또한 국내 연안 퇴적물 중 PCB 결과를 보면 tri~penta-CBs가 30~50% 수준으로 검출되는 것에 비해 고분자인 hexa-, hepta-CBs가 40~60% 수준으로 분포 패턴을 보이는 것으로 보고하고 있다.²³⁾ 이와 같은 영향으로 인해 입자물질의 영향을 덜 받는 PWSD에는 저분자 PCBs (tri~penta-)가 주로 분포하고, 입자물질 섭취가 가능한 이매패류에는 저분자 PCBs 외에도 퇴적물과 같은 입자물질에 높게 분포하는 고분자 PCBs (hexa-, hepta-)가 30% 수준으로 검출되는 것으로 판단된다. 또한 PCB 이성질체별로 생물이용성 (bioavailability)에 차이가 있으며, 트리올레인이 지질과 유사하지만 PCB 이성질체별로 선택적으로 높은 포집/농축율을 배제할 수 없을 것으로 평가된다.²⁰⁾ 마지막으로 본 연구에서는 PWSD 설치 시기에 맞추어 이매패류를 입식하여 동일 기간 동안 노출한 것은 아니었다. 이에 대한 노출 기간 차이가 분포 패턴에 다소 영향을 줄 수 있을 것으로 평가된다.

전체적으로 PWSD와 이매패류에 의해 포집/농축되는 PCBs의 잔류량은 높은 상관성을 보였으나, 분포 패턴을 비교한 결과에서는 다소 차이를 보였다. 이는 PWSD와 이매패류의 입자상 물질 포집 차이에 따른 유기오염물질의 분포 차이, 생물체 내에서의 생물이용성과 생분해, 샘플링 기간 중 노출량 차이 등에 영향을 받는 것으로 판단된다. 즉 진해만 모든 정점에서 트리올레인과 이매패류의 각 매체 내에서 유사한 PCBs 분포 패턴을 나타내는데 반해 두 매체 특성에 따른 대상물질에 대한 포집/농축율에 차이가 존재하는 것을 의미한다. 따라서 향후 추가 연구로 해감을 통한 이매패류 내 입자물질 제거 후 매체별 분포 특성 차이와 두 매체간 대상물질 분배계수 산정, 생물체의 유기오염물질 생물이용성 등에 관한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

3.3. PWSD 내 PCBs 농도 환산 비교

PRC를 이용해 미국 USGS에서 제공하는 SPMD

Table 3. Comparison of PCB concentrations between seawater and PWSD-converted

	S1	S2	S3	S4	S2-1	S2-2	S2-3
Conc. in seawater (Deployment, pg/L)	271	566	152	43.1	144	323	1380
Conc. in seawater (Retrieval, pg/L)	27.2	204	179	148	361	86.2	835
Average concentration in seawater (pg/L)	149	385	165	95.3	252	205	1110
PWSD-converted concentration (pg/L)	163	375	202	152	311	362	506

Water Concentration Estimator로 계산된 Rs를 통해 PWSD의 PCB 농도를 산출한 결과 7정점의 환산 농도는 152~506 pg/L 수준이었다 (Table 3). 행암만, 진동만, 고현만의 경우 난류에 의한 해수 유동이 많은 정점으로 약 200 pg/L의 농도 수준을 보인 반면, 마산만 내측의 하천 합류부 (S2-1~3)의 경우 311~506 pg/L 수준으로 육상에서 유입되는 PCB의 영향을 받는 것으로 평가되었다. 특히 창원천 (S2-3)의 경우 합류부 상류에 위치한 산업단지의 영향을 받아 가장 높은 농도를 보였다. 마산만 외측의 S2 정점의 경우도 내측과 마찬가지로 행암만, 진동만, 고현만에 비해 높은 농도를 보였는데 이는 마산만 내측에서 부하하는 유해물질의 영향도 있겠지만, S2 정점 가까이 있는 덕동하수처리장 해상 방류구에서 배출되는 PCB의 영향으로 평가된다.¹⁾ 이러한 정점별 농도 경향은 실제 해수를 대상으로 한 분석결과에서도 유사하게 나타났다. 각 정점별로 PWSD 설치일과 회수일에 각각 해수를 채취해서 분석을 하였고, 설치일과 회수일의 농도를 평균하였다 (Table 3). 정점별 농도 경향은 PWSD 환산 농도 결과와 높은 상관성을 보여 ($r = 0.839, p < 0.01$), 해양환경에 대해 성공적으로 PWSD가 적용된 것으로 나타났다.

이와 같은 결과는 PWSD가 해수 중 PCBs와 같은 유해물질의 진해만 내 공간 분포를 잘 반영하고 있음

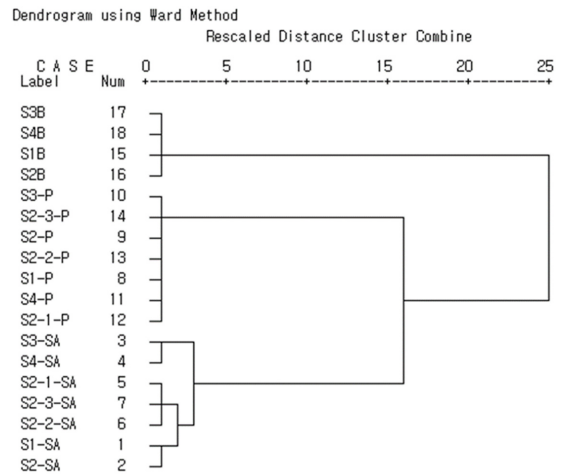


Fig. 5. Dendrogram from cluster analysis using the homologue patterns of PCBs in PWSD (-P), bivalve (B), and seawater (SA).

을 나타내는 결과이다. 그러나 해수와 PWSD내 중 PCB 동족체의 분포 패턴은 이매패류와 마찬가지로 다소 차이를 나타내었다 (Fig. 4). 설치일과 회수일의 해수 중 PCBs의 평균 분포 패턴을 PWSD 패턴과 비교한 결과, PWSD에서 tetra-CB가 약 30% 수준의 분포율을 보인 반면, 해수에서는 이보다 높은 30~50%의 분포율을 보였다. 또한 PWSD에서는 tri-CB가 50~60%

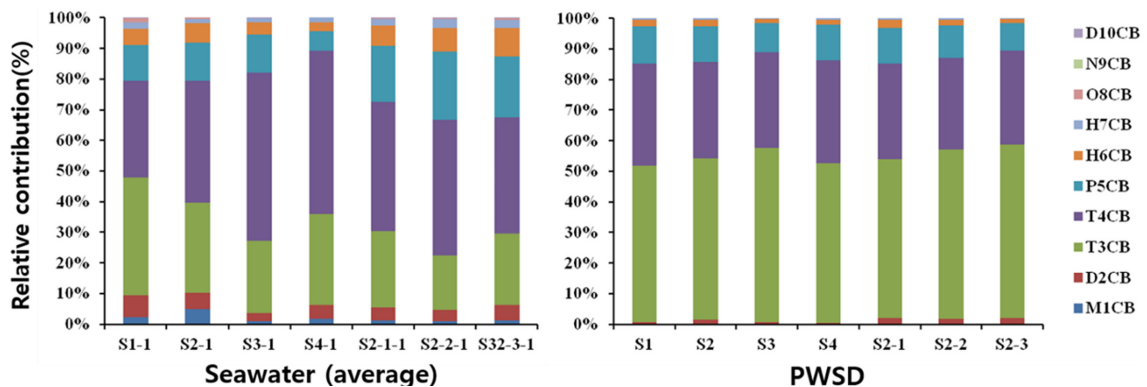


Fig. 4. Relative distributions of PCB homologues in seawater (average) and PWSD.

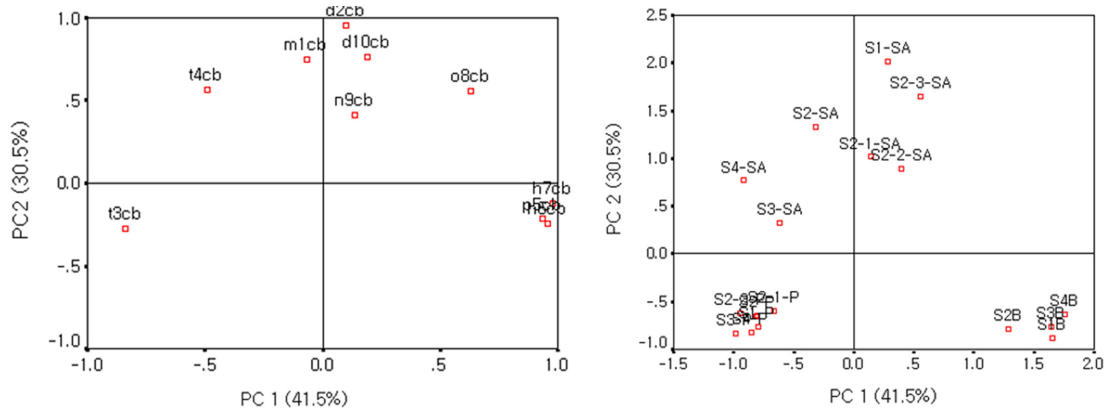


Fig. 6. Principle component analysis loading factor (left) and score plot (right) of the homologue patterns of PCBs in PWSD (-P), bivalve (B), and seawater (SA).

의 높은 분포율을 보였으나, 해수에서는 20~40%로 다소 차이를 보였다. tri~와 tetra-CB를 제외한 penta~hepta-CB 동족체에서 10% 내외의 분포율 차이를 보이긴 하지만, 해수, PWSD 모두 tri~와 tetra-CB 동족체가 70~80% 수준의 높은 분포율을 나타내는 부분은 유사하였다. 본 연구에서 PWSD를 적용한 진해만 내 PCBs 정점별 잔류 수준 경향은 이매패류, 해수와 일치하는 결과를 보여 PWSD가 해수, 생물 (이매패류) 두 매체의 오염도를 반영하는데 적절한 대안으로 활용될 수 있음을 보였으나, PWSD에 의한 포집 패턴과 해수, 이매패류 내 분포패턴과는 다소 차이를 보였다. 세 매체에서의 PCBs 분포 패턴에 대해 통계 프로그램 (SPSS 14.0K, SPSS inc., USA)으로 군집분석 (cluster analysis)을 수행한 결과, PWSD, 해수, 이매패류가 각각의 군집을 이루고 있어 그 분포 패턴의 차이가 있음을 보였다 (Fig. 5). 특히 주성분 분석 (principle component analysis)을 통해 각 군집별 PCB 동족체의 loading factor를 비교해 보면 PWSD에서는 tri-CB, 이매패류에서는 penta~hepta-CB, 해수에서는 tetra-CB가 각 군집의 차이를 설명하는 동족체 인자로 나타났다 (Fig. 6). 이는 각 매체가 PCB 동족체에 대해 선택적으로 높은 포집/축적을 보이고 있는 것으로 판단되며, 각 매체의 PCB 분포 패턴 자체는 정점에 상관없이 유사한 것으로 나타났기 때문에 PCB 동족체가 각 매체간 적절한 분포 계수를 가질 것으로 판단된다. 따라서 향후 유기오염물질별 매체간 농축 특성, 생물체 내에서의 생분해, 입자상 물질 포집 가능성, 샘플링 기간 중 해수 분포 패턴 차이 등 다각적인 연구가 수반되어 PWSD 연구에 보완된다면, 해양환경 중 유해물질 조사에 대한 우수한 대안으로 충

분히 활용 가능할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 기존에 담수 환경에 주로 적용되어 오던 PWSD의 해양환경 적용 가능성을 평가하였다. 해양 환경은 해수 유동성이 크고 해류의 흐름이 일정하지 않을 뿐 아니라 다양한 부착미생물에 의해 PWSD 외형이나 유해물질 흡착을 위한 SPMD 박막이 손상되는 생물부착손실이 발생하기 쉬울 수 있다. 이에 유해물질 흡착 손실을 보정하기 위해 박막에 유해물질 흡착을 위한 트리올레인과 PRC를 같이 주입하였다. 진해만 7정점에 설치한 PWSD 내 PRC의 회수율은 40~78%로 성공적으로 적용되었다. PRC를 바탕으로 산출한 각 정점의 Rs와 난류 강도 평가 결과는 실제 현장의 특성을 잘 반영하고 있었다. 4정점에 대한 PWSD와 이매패류 내 PCBs 잔류 농도는 높은 상관성을 보여 이매패류를 대체하여 PWSD가 해양 생태계에서의 PCB 오염 공간 분포를 조사할 수 있는 수단이 될 수 있음을 보였다. 이매패류 내 PCB 동족체 패턴의 경우, PWSD와 비교해 다소 차이를 보였는데 이는 이매패류의 섭이 특성에 따른 내장 속 입자물질의 영향인 것으로 추정된다. PWSD 설치/회수 시 해수 중 PCBs 평균농도와 PWSD 환산 농도는 높은 상관성을 보였으나, 동족체 분포 패턴은 이매패류와 마찬가지로 다소 차이를 보였다. 결론적으로 PWSD가 이매패류와 해수 중 유해화학물질 동족체 농축 패턴과는 다소 차이를 보이나, 공간 분포를 반영하고 있어 향후 매체간 분배 계수 산정, 생물체의 유기오염물질 이용성 등에 관한 연구가 필요할 것으로

판단된다. 이러한 후속 연구가 수반된다면 PWSD를 이용한 해양환경 오염도 평가에 효율적인 모니터링 기법으로 활용할 수 있을 것으로 평가된다.

감사의 글

이 논문은 2020년도 국립수산과학원 수산과학연구소 사업(R2020048)의 지원으로 수행된 연구입니다.

참고문헌

- H. B. Moon, S. P. Yoon, R. H. Jung, and M. Choi, "Wastewater treatment plants (WWTPs) as a source of sediment contamination by toxic organic pollutants and fecal sterols in a semi-enclosed bay in Korea", *Chemosphere*, **2008**, 73, 880-889.
- H. B. Moon, K. Kannan, M. Choi, J. Yu, H. G. Choi, Y. R. An, S. G. Choi, J. Y. Park, and Z. G. Kim, "Chlorinated and brominated contaminants including PCBs and PBDEs in minke whales and common dolphins from Korean coastal waters", *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 179, 735-741.
- O. Posada-Ureta, M. Olivares, A. Delgado, A. Prieto, A. Vallejo, M. Irazola, A. Paschke, and N. Etxebarria, "Applicability of polydimethylsiloxane (PDMS) and polyether-sulfone (PES) as passive samplers of more hydrophobic organic compounds in intertidal estuarine environments", *Science of the Total Environment*, **2017**, 578, 392-398.
- D. Zhao, P. Zhang, L. Ge, G.J. Zheng, X. Wang, W. Liu, and Z. Yao, "The legacy of organochlorinated pesticides (OCPs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in Chinese coastal seawater monitored by semi-permeable membrane devices (SPMDs)", *Marine pollution Bulletin*, **2018**, 137, 222-230.
- A. Marrucci, B. Marras, S. S. Campisi, and M. Schintu, "Using SPMDs to monitor the seawater concentrations of PAHs and PCBs in marine protected areas (Western Mediterranean)", *Marine Pollution Bulletin*, **2013**, 75, 69-75.
- 해양환경관리법 시행규칙 제2조 "잔류성유기오염물질". <https://www.lawnb.com>, October 2020.
- M. Schintu, A. Marrucci, B. Marras, M. Atzori, and D. Pellegrini, "Passive sampling monitoring of PAHs and trace metals in seawater during the salvaging of the Costa Concordia wreck (Parbuckling Project)", *Marine pollution Bulletin*, **2018**, 135, 819-827.
- X. Gao, P. Huang, Q. Huang, K. Rao, Z. Lu, Y. Xu, G.W. Gabrielsen, I. Hallanger, M. Ma, and Z. Wang, "Organophosphorus flame retardants and persistent, bioaccumulative, and toxic contaminants in Arctic seawaters: On-board passive sampling coupled with target and non-target analysis", *Environmental Pollution*, **2019**, 253, 1-10.
- K. L. Kimbrough, W. E. Johnson, G. G. Lauenstein, J. D. Christensen, and D. A. Apeti, "An assessment of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediments and bivalves of the U.S. coastal zone", Silver Spring, MD. NOAA Technical Memorandum NOS NCCOS 94. 87 PP.
- U. J. Kim, H. Y. Kim, A. David, I. S. Lee, and J. E. Oh, "Using SPMDs for monitoring hydrophobic organic compounds in urban river water in Korea compared with using conventional water grab samples", *Science of the Total Environment*, **2014**, 470-471, 1537-1534.
- 이인석, 오정은 "수동 수질시료채취장치(Passive water-sampling device): 흡착제별 효율 비교와 수환경 적용", *환경분석과 독성보건*, **2019**, 22(3), 154-159.
- 이인석, 오정은 "수동 수질시료채취장치(PWSD) 흡착제별 미량유해물질 흡착효율 평가: PWSD-퇴적물 상관성 분석", *환경분석과 독성보건*, **2019**, 22(4), 188-197.
- J. N. Huckins, J. D. Petty, and K. Booiij, "Monitors of Organic Chemicals in the Environment", **2006**, 1st edition, 1-24, Springer, USA.
- J. N. Huckins, J. D. Petty, J. A. Lebo, F. V. Almeida, Petty, K. Booiij, D. A. Alvarez, W. L. Cranor, R. C. Clark, and B. B. Mogensen, "Development of the permeability/performance reference compound approach for in situ calibration of semipermeable membrane devices", *Environmental Science and Technology*, **2002**, 36, 85-91.
- H. B. Moon and H. G. Choi, "Human exposure to PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs associated with seafood consumption in Korea from 2005 to 2007", *Environment International*, **2009**, 35, 279-284.
- USGS Homepage, <https://www.usgs.gov/centers/cerc>, "SPMD Water Concentration Calculator v5-1" October 2020.
- B. J. Richardson, S. B. De Luca Abbott, K. E. McClellan, G. J. Zheng, and P. K. S. Lam, "The use of permeability reference compounds in biofouled semi-permeable membrane devices (SPMDs): A laboratory-based investigation", *Marine Pollution Bulletin*, **2008**, 56, 1650-1667.
- 박성은, 이원찬, 홍석진, 김형철, 김진호, "조석 주기별 오염물질 방출에 따른 마산만의 체류시간 및 해수교환율 변화", *한국해양환경공학회지*, **2011**, 14(4), 249-256.
- 박지혜, 조윤식, 이원찬, 홍석진, 김형철, 김정배, 박정현, "진동만 미더덕 양식장의 하계 및 동계 탄소 순환 특성", *한국습지학회*, **2012**, 14(2), 211-221.
- F. Verweij, K. Booiij, K. Satumalay, N. van der Molen, and R. van der Oost, "Assessment of bioavailable PAH, PCB and OCP concentrations in water, using semiper-

- meable membrane devices (SPMDs), sediments and caged carp”, *Chemosphere*, **2004**, 54, 1675-1689.
21. U. J. Kim, H. Y. Kim, A. David, I. S. Lee, and J. E. Oh, “Using SPMDs for monitoring hydrophobic organic compounds in urban river water in Korea compared with using conventional water grab samples”, *Science of the Total Environment*, **2014**, 470-471, 1537-1534.
 22. H. B. Moon, K. Kannan, S. J. Lee, and M. Choi, “Poly-brominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediment and bivalves from Korean coastal water”, *Chemosphere*, **2007**, 66, 243-251.
 23. H. Choi, H. B. Moon, M. Choi, and J. Yu, “Monitoring of organic contaminants in sediments from the Korean coast: Spatial distribution and temporal trends (2001-2007)”, *Marine pollution Bulletin*, **2011**, 62, 1352-1361.