

연구논문

해양환경 중 PCBs와 PBDEs에 대한 수동 수질시료채취장치(PWSD) 흡착 효율 향상을 위한 연구

이인석^{1†} · 최민규² · 오정은³

¹국립수산과학원 남동해수산연구소

²국립수산과학원 남해수산연구소

³부산대학교 화공생명·환경공학부

Improving the Adsorption Efficiencies of Polychlorinated Biphenyls and Polybrominated Diphenyl Ethers Using a Passive Water Sampling Device in Marine Environment

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 18, 2021 / Revised December 02, 2021 / Accepted December 13, 2021

This study focused on improving the adsorption efficiencies of organic micropollutants, such as polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) using a passive water sampling device (PWSD) in a marine environment during summer. Two factors were considered when increasing the adsorption efficiency by improving the sampling rate (R_s) of PWSDs for target PCBs and PBDEs: 1. Controlling the invasion of the sticky organisms that cause biofouling by tearing the semipermeable membrane device (SPMD) inside the PWSD canister; 2. Preventing various suspended solids from clogging the PWSD pores. To resolve these problems, two types of enhanced PWSD samplers were devised, namely a round prest-type PWSD canister with zooplankton netting (netted), and a copper-coated prest-type PWSD canister. Copper is generally toxic to marine organisms. The netted and copper-coated PWSD samplers were deployed in Masan Bay and Ulsan Bay and their adsorption efficiencies for PCBs and PBDEs were compared with that of the prest-type PWSD sampler. The copper-coated PWSD had an R_s 1.5~1.8 times higher than that of the netted and prest-type PWSDs. A comparison of the adsorption amount of PCBs and PBDEs showed similar results, and copper-coated PWSD adsorbed more target compounds than the netted and prest-type PWSDs. The adsorption patterns of PCB homologues were similar regardless of the sampling site and sampler type, but those of PBDE homologues in the netted and prest-type PWSDs deployed in Ulsan Bay were somewhat different from the others. By comparing the adsorption amounts of PCB and PBDE homologues according to the octanol-water partition coefficients, it was found that the copper-coated PWSD adsorbed more PCBs and PBDEs than the netted and prest-type PWSDs, especially high molecular homologues. Based on these results, the copper-coated PWSD could be used to effectively prevent the biofouling of the SPMD membrane and clogging of the PWSD canister during both summer and winter.

Key words: Enhanced PWSD, Netted type, Copper-coated type, PCBs, PBDEs, Marine environment

1. 서 론

해양환경에 잔류하는 다양한 유기오염물질은 퇴적물이

나 생물 중에는 지속적으로 축적될 수 있는 특성이¹⁻³⁾ 있는 반면 해수의 경우 흐름이 일정하지 않고 시간에 따른 유동성이 크기 때문에 간헐적인 조사를 통해서만 조사 정

[†]To whom correspondence should be addressed.

점에 잔류하는 오염물질의 수준을 정확히 파악하는 것에 한계가 있다. 이러한 해수 중 오염물질 잔류량에 대한 단편적인 조사의 한계를 극복하기 위해 적용되고 있는 것이 수동 수질시료채취장치 (Passive water sampling device, PWS)인데 PWS는 외형인 캐니스터 (canister) 내부에 유기오염물질 흡착제인 SPMD (Semipermeable membrane device)를 내부에 고정한 형태로 수중에 설치하는 장치이다.^{4,5)} 이 장치는 수중에 설치만 하면 별도의 기기적인 조작 없이도 장기간 수중에 잔류하는 유기오염물질을 흡착하여 일정기간 동안 설치 정점의 대상물질의 잔류량을 파악할 수 있고 수중에서 간헐적으로 발생할 수 있는 오염사고에 대한 평가도 가능하다는 장점이 있다.⁶⁾ 그러나 PWS는 담수환경에 적용하기 위해 개발되었으며 현재 시판되고 있는 표준형 타입 (prest-type) 역시 주로 담수 환경 연구에 사용되고 있지만^{7,8)} 해양환경에 적용하는 사례도 지속적으로 증가하고 있다.^{9,10)} 본 연구진도 진해만을 대상으로 PWS를 이용해 대표적인 잔류성오염물질인 PCBs (Polychlorinated biphenyls) 모니터링을 수행한 바 있다.⁶⁾ 그러나 우리나라의 경우 양식업이 발달되어 있으며, 특히 남해안은 연안선을 따라 어류, 패류 등의 다양한 양식활동이 밀집하여 이루어지고 있다.¹¹⁾ 또한 육상뿐만 아니라 해상에 위치하는 하수처리장 방류구를 통해 부하되는 다양한 영양성분들로 인해 플랑크톤 등의 다양한 미생물의 번식 또한 이루어지고 있다.¹²⁾ 이러한 미생물의 양은 동절기에 비해 하절기 수온 상승과 함께 증가하는 경향이 있는데 이 중 부착생물은 PWS 내부에 장착한 SPMD 흡착제에 부착하여 생물부착손실 (biofouling)을 일으키거나, 스테인리스 스틸 (stainless steel)인 PWS 캐니스터 외부에 붙어 효율적인 유해물질 흡착을 위한 해수 교환율을 낮추는 악영향을 일으킬 수 있다. 하절기 기간을 대상으로 한 본 연구진의 PWS 모니터링에서도 이러한 영향으로 인해 PWS 캐니스터 뿐만 아니라 SPMD 흡착제도 크게 손실이 되는 결과로 나타난 바 있다 (Fig.

1). 이 선행연구에서는 수하식 패류양식장이 밀집한 마산만과 다양한 산업활동이 이루어지고 있는 울산만을 대상으로 표준형 타입의 PWS를 하절기에 적용하였는데 Fig. 1에서 보는 바와 같이 마산만의 경우는 진주담치 (*Mytilus edulis*)를 포함한 다양한 부착생물이 캐니스터 외부에 달라붙어 있었으며 (Fig. 1-1), 울산만의 경우는 피낭류로 보이는 생물을 포함한 다양한 부착생물이 마산만과 같이 캐니스터 외부에 달라붙어 내부로 해수 유입 자체가 크게 방해 받고 있었다 (Fig. 1-2). 그러나 이보다 더한 문제는 내부에 장착된 SPMD를 회수한 결과 캐니스터 내부로 들어온 부착생물이 SPMD 박막에 붙어 박막이 찢어져 내부의 흡착제가 모두 손실되는 심각한 생물부착손실이 일어났다는 것이다 (Fig. 1-3). 이러한 문제들로 인해 하절기에는 모니터링 자체가 불가능한 상황이 발생하게 되었고 본 연구에서는 이를 극복하고 샘플링 효율 (Rs, sampling rate) 즉 하절기 조사하고자 하는 대상물질의 흡착 효율을 높이기 위한 대안을 수립하고 현장에 적용하고자 하였다.

흡착 효율을 높이기 위해 우선적으로 고려해야 하는 사항은 하절기에 개체수가 늘어나는 부착생물을 포함한 다양한 미생물에 의한 PWS 해수 교환을 방해할 수 있는 부분이었다. PWS 캐니스터 내부와 외부의 해수 교환율은 대상물질의 흡착 효율을 좌우하는 주요한 인자이기 때문이다. 또한 부착생물이 내부로 침입해 SPMD 박막을 손상해 박막 내부의 흡착제 손실을 방지하기 위해서는 외부 캐니스터의 약 5 mm 가량의 해수 교환을 위한 공극이 제어될 필요가 있다. 이 두가지 점에 착안하여 샘플러를 개선하고자 하였으며, 표준형과의 흡착 효율 비교를 위해 두 가지 타입의 비교 샘플러를 제작하였다. 첫 번째는 부착생물이 캐니스터 공극을 통해 내부로 침입하는 것을 방지하기 위해 동물 플랑크톤 네트를 캐니스터 외부에 감싸는 형태였으며, 두 번째는 다양한 미생물의 샘플러 접근 자체를 방지하기 위해 생물 독성이 있는 구리



Fig. 1. The retrieved prest-type samplers in Masan (1-1) and Ulsan (1-2) bays and the biofouled SPMD membranes of preliminary study in summer season.

(copper)를^{13,14)} 캐니스터에 코팅하는 형태로 하고자 하였다. 이렇게 세가지 타입을 각각 표준형, 네트형 (netted type), 구리 코팅형 (copper-coated type)으로 하여 샘플러 타입별 흡착 효율 비교를 수행하고자 하였다.

세 가지 타입별로 제작된 PWSD로 하절기 해양환경 중 유해물질 흡착 효율 비교를 위해 두 곳의 해역을 선정하였다. 선정된 해역은 마산만과 울산만으로 두 해역은 해양환경관리법 제15조¹⁵⁾에 따라 특별관리해역으로 지정된 곳이다. 특별관리해역이란 해양환경기준의 유지가 곤란한 해역 또는 해양환경 및 생태계의 보전에 현저한 장애가 있거나 장애가 발생할 우려가 있는 해역으로 특별관리해역 안에 소재하는 사업장에서 배출되는 오염물질의 총량규제 조치를 받게 된다.^{16,17)} 다만 이러한 총량규제 조치를 받는 오염물질은 화학적산소요구량, 질소, 인 및 중금속에 한해 있으며 PCBs와 PBDEs (Polybrominated diphenyl ethers)와 같은 잔류성오염물질은 제외되어 있다.¹⁵⁾ 이는 잔류성오염물질의 경우 오염원이 존재하지 않는 해양환경 해수 중에 극미량으로 존재하고 있을 뿐 아니라 해양환경관리법 시행규칙 제24조¹⁷⁾에 따라 수행되는 해양환경측정망의 잔류성오염물질 조사에서 해수 부분은 배제되어 있기 때문이다. 그러나 해수 중 POPs 잔류량이 낮음에도 불구하고 입자와 생물상에 높게 잔류하고 반감기가 긴 잔류성오염물질의 특성으로 인해 POPs 배출원으로 알려진 오염원들이 산재하는 해역의 퇴적물과 양식 생물에서는 잔류성오염물질이 상대적으로 높은 수준으로 검출되고 있으며 이런 특성을 보이는 대표적인 해역이 마산만과 울산만이다.^{2,18)} 각 해역의 특별관리해역 면적은 각각 142.99 km², 56.56 km²로¹⁹⁾ 두 해역은 산업화로 인해 오염도가 높아진 공통점이 있지만 현재는 다소 다른 양상을 보인다. 따라서 이러한 대표적인 특징을 가진 두

해역을 샘플러 타입에 따른 흡착 효율 비교를 위한 PWSD 설치 해역으로 정하였다. 또한 대상물질은 대표적인 잔류성오염물질인 PCBs와 PBDEs로 하였으며, 샘플러 타입에 따른 해역별 대상물질의 흡착 효율을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. PWSD 타입별 제작 및 해양환경 적용

적용한 PWSD는 이전 연구에서도 적용했던⁶⁾ 기본적인 표준형을 바탕으로 했으며, 표준형은 흡착제를 충전하는 SPMD 박막과 박막을 고정시키는 캐니스터로 구성되어 있다. 표준형 타입에 동물플랑크톤 네트 (망목 크기, 100 μm)로 캐니스터 외부를 감싼 것을 네트형 (netted type)으로, 스테인리스 재질의 외부 캐니스터를 구리로 코팅한 것을 구리 코팅형 (copper-coated type)으로 구분하였다 (Fig. 2). 각 타입에 따라 준비된 PWSD 캐니스터에 PCBs와 PBDEs 포집을 위한 흡착제인 트리올레인 (glyceryl trioleate, Sigma-Aldrich, MO, USA) 1 mL (=0.98)와 PRC (performance reference material)인 ¹³C₁₂-PCB14 (MBP-14, Wellington Laboratories Inc., Guelph, ON, Canada)를 SPMD 박막에 충전한 후 고정하여 현장 평가용 PWSD를 제작하였다.

샘플러 타입별 흡착 효율 비교를 위해 선정된 해역은 마산만과 울산만이였다. 세부적인 PWSD 설치 정점을 기준으로 보면, 마산만의 경우 상류의 창원지역에서 부하되는 육상오염원과 설치 정점 주변의 하수처리장 배출수에 의해 큰 영향을 받는데 PWSDs는 하수처리장 해양 방류구 근처에 설치하여 해양으로 배출되는 대상물질의 양을 샘플러 타입별로 비교하고자 하였다. 이외는 달리 울산만

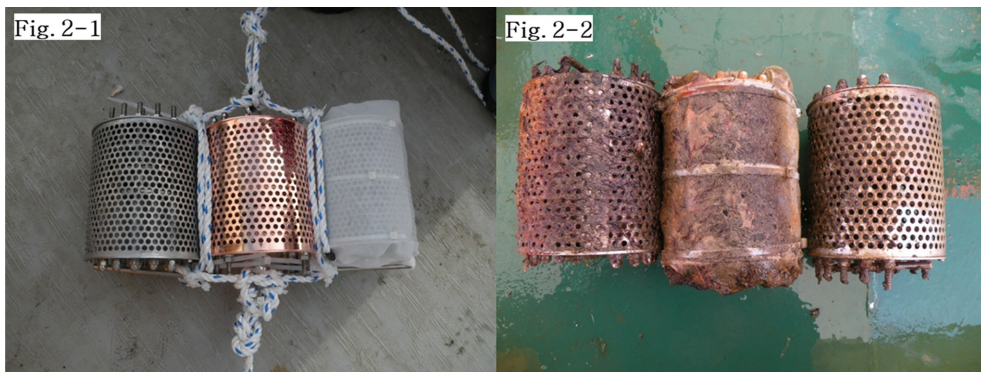


Fig. 2. The deployed three types of PWSD samplers (2-1: left, prest-type; center, copper-coated type; right, netted type) and retrieved three types of PWSD samplers (2-2: left, prest-type; center, netted type; right, copper-coated type).

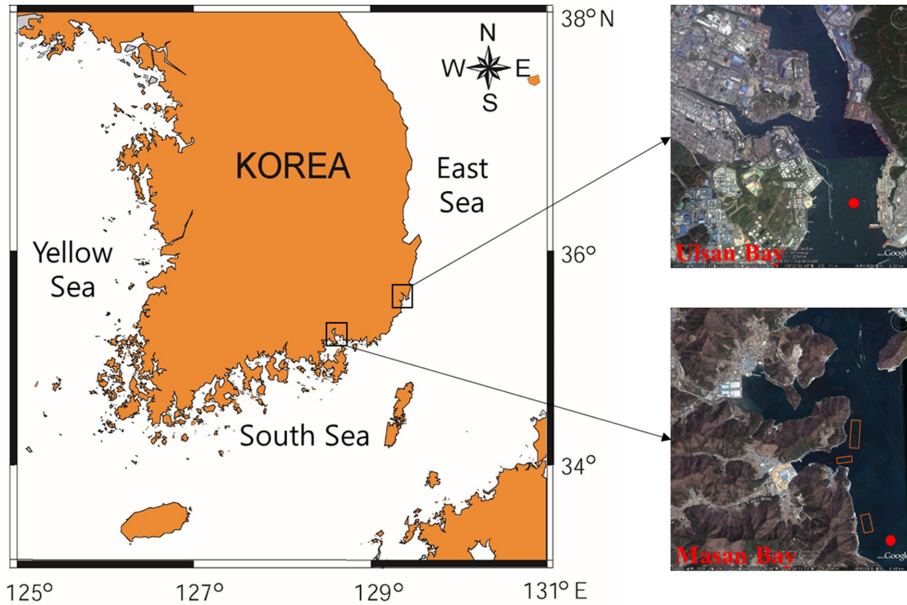


Fig. 3. Locations of PWSD-deployed sites in Ulsan (upper) and Masan (lower) bays.

PWSD 정점은 주변에 조선업과 자동차업 등의 중공업과 석유화학업 등이 산재해 있으며, 이를 반영할 수 있는 정점에 설치하여 동해 쪽으로 합류하는 대상물질의 양을 샘플러 타입별로 비교하고자 하였다 (Fig. 3). PWSD를 통한 PCBs 및 PBDEs 포집을 위해 해수 표층에서 1 m 내외에 설치하였고, 마산만은 하수처리장 방류구 반경 표시용 부이 (buoy)에 울산만은 해로 표시용 부이에 설치하였다. 또한 해류에 의한 유동을 줄이기 위해 10 kg 추를 하단에 매달고 부이에 단단히 고정함으로써 분실되지 않도록 하였다.

2.2. PWSD 회수

세 종류의 PWSD 타입별 잔류성오염물질 흡착효율 비교를 위해 마산만과 울산만 각 정점에 하절기 기간인 2012년 7월~8월의 4주동안 설치하였다. 기존 연구⁶⁾에서 동절기에 8주간 설치하였지만 하절기에는 다양한 부착생물과 조류의 양이 늘어나기 때문에 설치 기간을 4주로 하였다. 2주 경과한 시점에는 대기에 노출되는 시간을 최소화하는 범위 내에서 PWSD 점검과 외부 캐니스터에 붙은 부착생물이나 조류 등을 솔 등으로 제거하는 과정을 수행하였다. 또한 샘플러가 대기 중에 노출되는 시간 동안 대기 중 유해물질 포집이 발생할 수 있으므로 준비해간 현장바탕 (travel blank, TB) SPMD 박막을 노출시키고 실험과정에서 TB의 추가 오염이 있었는지를 확인하였다. 4주가 경과한 시점에 PWSD 회수를 진행하였으며,

회수 시간 동안 TB 노출 또한 수행하였다. 현장에서 캐니스터 내부에 고정했던 SPMD 박막을 회수해 증류수에 넣은 상태로 박막 표면의 부착생물이나 조류 등 기타 이물질들을 부드러운 솔로 가볍게 문질러 제거하였다. 이 후 박막 표면의 미세한 무기물 제거를 위해 노말 헥산 (n-hexane, Hx)으로 세정한 1 N 염산 용액에 30초 가량 담근 후 증류수를 넣은 갈색 유리병에 박막을 잠기게 넣어 냉장상태로 실험실로 옮겨왔다.

2.3. PCBs 및 PBDEs 분석방법

2.3.1. SPMD 중 PCBs 및 PBDEs 추출 및 정제

현장에서 회수한 SPMD에 흡착된 PCBs 및 PBDEs 분석방법은 이전 연구의 PCBs 분석방법^{5,6)}과 동일하며, PBDEs의 경우 PCBs와 분자구조 및 물리화학적 성질이 유사하기 때문에 PCBs와 동시에 추출/정제과정을 거쳤다. 간략히 기술하자면 현장에서 회수해 증류수에 보관해 두었던 SPMD 박막의 수분 제거를 위해 아세톤, 이소프로판올 순서로 적신 후 후드에서 건조하였다. 건조한 박막은 투석 (dialysis) 과정을 거쳤는데 투석 용매는 Hx를 사용하였으며 500 mL에 16시간 (18°C)씩 두 번 투석하여 박막 내부 트리올레인에 흡착된 대상물질을 추출하였다. 추출한 Hx 용액은 회전증발농축기를 이용하여 10 mL로 농축하였으며, 1 mL를 분취하여 PCBs 및 PBDEs 정제용 시료로 하였다.

정제용 시료에는 PCBs 분석을 위한 정제용 내부표준

물질 (PCB-LCS-H, Wellington Laboratories Inc.; ¹³C₁₂-CB-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)과 PBDEs 분석을 위한 정제용 내부표준물질 (MBDE-MXG, Wellington Laboratories Inc.; ¹³C₁₂-BDE-3, 15, 28, 47, 99, 100, 126, 153, 154, 183, 197, 207, 209)을 주입하였다. 준비된 정제용 시료는 무수황산 나트륨 (Wako chemicals, Japan) 1 g - 중성 실리카겔 (neutral, 70-230 mesh; Merck, Darmstadt, Germany) 1 g, 2% (w/w) 1 M 수산화칼륨 실리카겔 1 g - 중성 실리카겔 3 g, 44% (w/w) 황산 실리카겔 3 g - 22% (w/w) 황산 실리카겔 1 g - 중성 실리카겔 2 g - 10% (w/w) 질산은 실리카겔 1 g - 중성 실리카겔 1 g - 무수황산나트륨 1 g이 충전된 다층실리카겔 컬럼을 헥산:디클로로메탄 (9:1) 200 mL로 용출시켜 정제하였다. 정제 후 농축한 시료는 기기분석을 위한 실린지 첨가용 내부표준물질을 주입하였는데, PCBs와 PBDEs에 대해 각각 PCB-ISS-H (Wellington Laboratories Inc.; ¹³C₁₂-CB-9, 37, 79, 111, 162, 194, 206)와 MBDE-ISS-G (Wellington Laboratories Inc.; ¹³C₁₂-BDE-79, 138, 206)를 주입하여 기기분석용 시료로 하였다.

2.3.2. PCBs 및 PBDEs 기기분석 및 정도관리

분석대상 PCB 이성질체는 mono- 부터 deca-CBs 82 종 (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)이었으며, PBDE 이성질체는 tri- 부터 deca-BDEs 24종 (BDEs 17, 28, 47, 49, 66, 71, 77, 85, 99, 100, 119, 126, 138, 153, 154, 156, 183, 184, 191, 196, 197, 206, 207, 209)이었다. PCBs와 PBDEs는 각각 DB-5MS 모세관 컬럼 (J&W Scientific, Palo Alto, CA, USA), DB-5HT 모세관 컬럼 (J&W Scientific)이 장착된 가스크로마토그래프-고분해능질량분석기 (HRGC-HRMS, JMS-800D, JEOL, Japan)로 분석하였으며, 세부적인 기기분석 조건은 Table 1에 나타났다.

PCBs 및 PBDEs 분석결과 신뢰성 제고를 위해 정도관리를 수행하였으며, 바탕시료에서는 대상물질인 82종 PCB 이성질체와 24종 PBDE 이성질체가 검출한계 미만으로 검출되어 시료간 교차오염은 나타나지 않았다. 또한 2주 경과 시점과 회수 때 대기 중 유해물질 오염을 평가하기 위해 노출했던 TB SPMD 박막에서는 대상물질이 검출되지 않았다. 대상물질별 검출한계는 S/N 비 (signal to noise ratio)의 3 이상으로 산정하였으며, mono- 부터 deca-PCBs 에 대해 1.1~6.5 pg/SPMD, tri- 부터 deca-BDEs에 대해서는 3.2~11.5 pg/SPMD 수준이었다. 실린지 첨가용 내부표준물질에 대한 정제용 내부표준물질의 회수율은 각각 PCBs 35종은 87.6~116.5%, PBDEs 9종은 45.7~86.1%로 나타났다. 이러한 회수율은 환경부의 잔

Table 1. Instrumental conditions for PCBs and PBDEs analyses by HRGC/HRMS

	Conditions		
	PCBs	BDEs(tri- to hepta-)	BDEs(octa- to deca-)
Column	DB-5MS (60 m length * 0.25 mm I.D. * 0.25 µm film thickness)	DB-5HT (15 m length * 0.25 mm I.D. * 0.10 µm film thickness)	
Carrier gas	He (99.9999%) at 1.2 mL/min	He (99.9999%) at 1.0 mL/min	
Injection Temp.	280°C	310°C	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 → 3°C/min → 300°C (6.33 min)	100°C(5 min) → 40°C/min → 200°C(5.5 min) → 10°C/min → 320°C(5 min)	100°C(1 min) → 25°C/min → 320°C(5 min)
Interface Temp.	270°C	300°C	270°C
Ionization mode	Electron impact ionization		
Ionization voltage	38 eV	30 (octa- to deca-) / 38 (tri- to hepta-) eV	
Accel. voltage	10 kV		
Resolution	> 10,000		
Detection mode	Selected ion monitoring		

류성유기오염물질 공정시험기준에서 제시한 기준 중 SPMD 내 유해물질 흡착제인 트리올레인 성분과 비교 가능한 조개류 (이매패류)의 PCBs 기준 (50-120%)²⁰⁾을 만족하였다. PBDEs의 경우 미국 환경부의 Method 1614²¹⁾에서 제시하는 조직 (tissue) 기준(tri-~hepta-BDE, 25~150%, deca-BDE, 20~200%)을 만족하는 수준이었다. PCBs와 PBDEs 분석법에 대한 정확도를 평가하기 위해 흡착제인 트리올레인과 성상이 유사하다고 판단되는 생물상 (진주담치) 표준참조물질 (Standard reference material)인 NIST의 SRM2974a (NIST, Gaithersburg, MD, USA)를 대상으로 분석법 검증을 수행하였으며, 본 연구의 대상물질과 NIST에서 인증값이 제공되는 물질 중 매칭이 되는 PCBs 33종과 PBDEs 11종에 대한 정확도는 85.2~108.3%였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PRC를 통한 마산만과 진해만 PWSD 샘플링 정보 및 샘플러 타입별 비교

마산만과 울산만에 PWSD를 설치하였으며 샘플링 기간을 포함한 세부적인 샘플링 정보를 Table 2에 나타냈다. 4주간 이루어진 샘플링 기간 동안 각 해역의 표층 수온은 마산만이 20~26°C, 울산만이 14~27°C로 나타났는데 위도상 아래에 위치할 뿐 아니라 반폐쇄적인 내만인 마산만이 울산만에 비해 다소 높은 표층 수온을 보였으며 편차도 적은 반면 울산만은 동해 쪽으로 개방되어 있어 다소 낮은 표층 수온과 기간 동안 더 큰 수온 편차를 보였다. 각기 다른 두 해역의 Rs는 PWSD 설치 전에 주입한 PRC의 회수율 (PRC recovery)을 바탕으로 미국 지질보호국 (USGS, U.S. Geological Survey)에서 제공하는 SPMD Water Concentration Estimator (v5-1, USGS)를 사용하여 산출하였다.²²⁾ 또한 산출된 Rs에 따른 각 정점

의 난류 강도와 육안으로 평가되는 생물부착손실 정도를 판단하여 나타내었다. 마산만과 울산만의 PRC 회수율은 표준형/세트형/구리 코팅형에서 각각 71~85%, 57~75%를 나타내었는데 이는 Richardson 등²³⁾이 이상적으로 적용된 PWSD에서 나타낸다고 하는 20~80%의 PRC 회수율을 만족하는 수준이었다. 샘플러 타입별로 보면 마산만과 울산만 모두에서 네트형>구리 코팅형>표준형의 순으로 PRC 회수율이 높게 나타났다. 이는 네트형의 경우 네트의 망목 크기가 100 µm이기 때문에 부착생물 등의 영향을 덜 받아 PWSD 내부의 SPMD 손상이 표준형/구리 코팅형에 비해 상대적으로 적기 때문인 것으로 판단된다. 또한 구리 코팅형의 경우 생물이 기피하는 구리의 영향으로 인해 표준형에 비해 부착생물 등의 영향이 적었던 것에 기인하는 것으로 평가된다.

PRC 회수율 값을 바탕으로 PRC 회수율 보정을 통한 마산만의 샘플러 타입별 샘플링 효율은 3.5~5.6 L/day로 나타났으며, 울산만은 5.1~8.8 L/day로 나타났다. 마산만의 하절기 표준형 PWSD의 Rs 3.8 L/day는 이 등⁶⁾이 동절기 마산만의 같은 정점에서 동일 장비로 수행한 연구의 Rs가 7.9 L/day였던 점을 감안하면, 하절기에는 다양한 부착생물 등이 PWSD 표면에 붙어 샘플링 효율을 50% 가량 떨어뜨리는 것으로 평가된다. 샘플러 타입별로 Rs를 비교해 보면 PRC 회수율 결과와 달리 두 해역 모두에서 구리 코팅형>표준형>네트형 순으로 Rs가 높은 것으로 나타났다. 네트형이 가장 낮은 Rs를 나타내는 것은 네트의 좁은 망목 크기로 인해 부유물 등이 네트에 걸려 해수 유동을 방해하기 때문인 것으로 판단된다. 반면 구리 코팅형이 가장 높은 Rs를 나타내는 표준형이 부착생물 등의 영향을 받고, 네트형이 부유물 등의 영향을 받는 것에 비해 구리 코팅형은 앞선 두 타입의 단점의 영향을 상대적으로 덜 받기 때문인 것으로 평가된다. Rs 값을 기준으로 난류의 정도를 평가한 Verweij 등²⁴⁾의 연구결과

Table 2. PWSD sampling information using PRC in Masan (MS) and Ulsan (US) bays in accordance with PWSD sampler types (P, prest-type; N, netted type; C, copper-coated type)

	MS-P	MS-N	MS-C	US-P	US-N	US-C
Sampling period (day)	28	28	28	28	28	28
Temp. in sampling period (°C)	20~26	20~26	20~26	14~27	14~27	14~27
PRCs recovery (%)	71	85	83	57	75	68
Rs, sampling rate (L/day) ¹	3.8	3.5	5.6	5.9	5.1	8.8
Strength of turbulence ²	Moderate	Moderate	Strong	Strong	Strong	Strong
Visual biofouling of SPMD membrane	Light	Light	Light	Middle	Light	Light

¹SPMD water conc. Estimator v5-1, USGS²²⁾

²Verweij et al. (2004) (L, Low < 3; 3 ≤ M, Moderate < 5; S, Strong ≥ 5)²⁴⁾

를 토대로 각 해역의 난류 강도를 평가한 결과 울산만은 세 타입 모두 5 이상으로 강한 (strong) 정도로 평가되었지만, 마산만은 표준형과 네트형에서 중간 (moderate, 3 이상 5 미만)으로 평가했지만, 구리 코팅형을 적용할 경우 난류 강도가 5.6으로 강으로 평가되었다. 이를 통해 구리 코팅형이 상대적으로 높은 PRC 회수율과 샘플링 효율로 조사 정점의 해수 유동 등을 더 현실적으로 반영하기 때문에 해수 중 PCBs 및 PBDEs 등과 같은 미량유해물질 흡착효율 면에 있어 표준형과 네트형에 비해 향상된 결과를 기대할 수 있는 타입인 것으로 평가되었다. 각 해역에서 회수한 PWSD에 장착한 유해물질 흡착용 SPMD 박막에 부착된 소형 부착생물과 조류 등을 제거한 후 육안으로 생물부착손실 정도를 평가하였다. SPMD 박막 손상과 박막 내 흡착제 잔여량 정도 등으로 평가한 결과는 대부분 경미한 (light) 정도였지만 PRC 회수율이 상대적으로 낮았던 울산만의 표준형 타입의 경우 생물부착손실이 다소 (middle) 있는 것으로 평가되었다.

3.2. 샘플러 타입에 따른 PWSD 내 PCBs와 PBDEs 흡착량 및 흡착 패턴 비교

마산만과 울산만에 설치한 PWSD 내 대상물질의 흡착량을 비교하여 Fig. 4에 나타내었다. 두 해역의 표준형 샘플러에 PCBs 흡착량은 각각 23.6, 43.3 ng/SPMD 수준이었다. 표준형과 비교한 두 타입의 샘플러 중 네트형은 각각 18.4, 40.4 ng/SPMD로 표준형에 비해 흡착량이 다소 낮은 반면, 구리 코팅형은 28.5, 53.1 ng/SPMD으로 표준형에 비해 더 높은 흡착량을 보였다. 샘플러 타입별 PCBs 흡착량 결과와 유사한 패턴은 PBDEs에서도 나타났는데 표준형에 흡착된 PBDEs의 양이 두 해역 각각 0.056, 0.025 ng/SPMD 수준이었다. 네트형에 흡착된 PBDEs 흡착량은 각각 0.019, 0.010 ng/SPMD로 표준형에 비해 낮았으나, 구리 코팅형에 흡착된 양은 각각 0.124, 0.041 ng/SPMD로 더 높게 나타났다. 따라서 두 해역 모두 표준형을 기준으로 네트형은 PCBs, PBDEs 흡착량이 더 낮

게 구리 코팅형은 더 높게 나타나는 경향을 보인 것을 알 수 있다. 이를 전체 흡착량에 대한 동족체별 (homologue) 비율로 계산하여 Fig. 5에 각 샘플러 타입별 PCB 및 PBDE 동족체 흡착 패턴을 나타내었다. PCBs의 경우 두 해역 모두 샘플러 타입에 상관없이 Tetra-PCB 동족체가 60% 수준으로 가장 높은 흡착 패턴을 보였으며 Tri-, Penta- 동족체가 각각 10~20% 수준으로 나타났다. PWSD를 이용해 마산만을 포함한 진해만 해역에서 수행한 PCBs 모니터링 연구에서도 Tri~ 부터 Penta-PCBs가 PWSD 내 90% 이상의 흡착량을 보이는 것으로 나타났는데 본 연구도 이와 유사한 결과를 보였다.⁶⁾

이에 비해 PBDE 동족체의 흡착 패턴은 해역과 샘플러 타입별로 다소 차이를 보였는데, 먼저 해역별 비교에서 마산만의 경우 Deca-BDE가 50~70% 수준으로 가장 많은 흡착 패턴을 나타낸 것에 반해 울산만은 Deca-BDE가 20~50% 수준으로 두 해역은 PBDEs 흡착 패턴에 차이를 보였다. 마산만은 Deca-, Nona- BDE 동족체가 80% 이상으로 전형적인 상업용 PBDEs 제품의 영향을 강하게 받게 있는 것으로 보이는데^{25,26)} 이는 마산만 PWSD 설치 정점으로 하수처리장 방류수가 지속적으로 유입되고 있기 때문에 이에 의한 영향인 것으로 평가된다.¹⁸⁾ 그럼에도 마산만은 샘플러 타입별 동족체 흡착 패턴에 있어서는 큰 차이를 보이지는 않았다. 그러나 마산만에 비해 울산만에서는 Deca-, Nona- BDE 동족체가 40~80% 수준으로 샘플러 타입별로 차이를 보였다. 특히 울산만의 구리 코팅형 샘플러 타입의 경우는 마산만 Deca-, Nona-BDE 동족체가 80% 수준으로 마산만과 유사한 흡착 패턴을 보였으나, 표준형과 네트형의 경우 각각 50%, 40% 수준으로 구리 코팅형과 비교해 흡착 패턴에 있어 큰 차이를 보였다.

동일한 정점에 설치했음에도 불구하고 이런 차이를 보인다는 것은 정점에 영향을 주는 오염원의 영향이 아니라 샘플러별 흡착 효율 차이에 의한 것으로 유추해 볼 수 있다. 울산만의 표준형과 네트형 샘플러의 Rs는 5.9, 5.1 L/day로 유사한 수준이었으나, 표준형의 경우 PRC의 회수율이 57%로 구리 코팅형 68%에 비해 낮았으며, 육안으로 평가한 생물부착손실도 다소 있는 것으로 확인되었기 때문에 표준형의 SPMD 흡착제에서는 흡착제인 트리올레인의 손실이 일부 있었던 것으로 평가된다. 네트형의 경우 PCBs가 샘플러 타입에 상관없이 유사한 동족체 흡착 패턴을 보인 것에 반해 네트형은 PBDE 동족체 흡착 패턴에 있어 구리 코팅형과 가장 큰 차이를 보였다. 울산만 네트형은 Deca-, Nona- BDE 동족체가 40%, Tri- ~

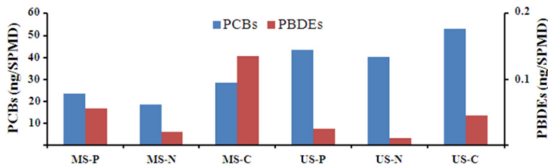


Fig. 4. The adsorption amounts of PCBs and PBDEs in Masan (MS) and Ulsan (US) bays in accordance with PWSD sampler types (P, prest-type; N, netted type; C, copper-coated type).

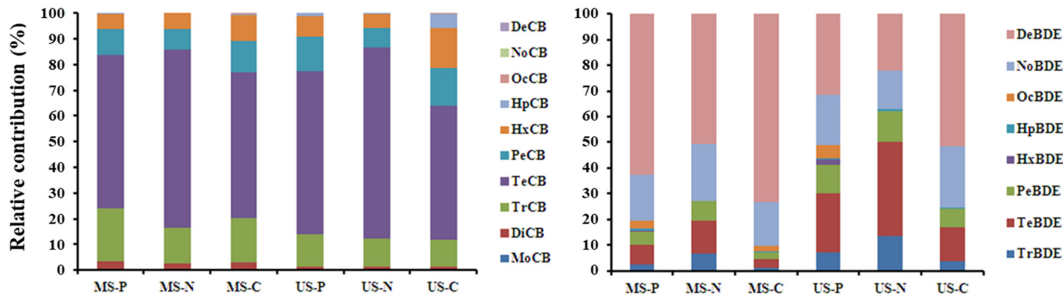


Fig. 5. The adsorption patterns of PCB and PBDE homologues in Masan (MS) and Ulsan (US) bays in accordance with PWSD sampler types (P, prest-type; N, netted type; C, copper-coated type).

Penta-BDE 동족체가 60%였으나, 울산만 구리 코팅형은 Deca-, Nona- BDE 동족체가 80%, Tri- ~ Penta-BDE 동족체가 20%로 확연히 다른 흡착 패턴을 보였다. 이는 PBDEs 흡착량에 있어서도 네트형 0.018 ng/SPMD에 비해 구리 코팅형에서 0.041 ng/SPMD 수준으로 높은 흡착량을 보이는 것과 종합적으로 고려해 볼 때, 구리 코팅형의 흡착 효율이 네트형에 비해 더 뛰어나다고 평가할 수 있다. 또한 이러한 흡착 효율 차이는 상업용 PBDE 제품의 영향으로 해수 중에 저분자량 PBDEs 보다 고분자량 PBDEs가 더 많이 잔류한다면²⁷⁾ 고분자량 PBDEs의 흡착량과 흡착 패턴에 큰 차이를 만들 수가 있다. 울산만 네트형의 PBDEs 흡착량이 Tri- ~ Penta-BDEs 0.002 ng/SPMD, Nona-/Deca-BDEs 0.008 ng/SPMD인데 반해 구리 코팅형의 경우 Tri- ~ Penta-BDEs 0.009 ng/SPMD, Nona-/Deca-BDEs 0.032 ng/SPMD로 두 샘플러 타입의 흡착 효율 차이에 따라 고분자량 PBDEs에서의 흡착량이 더 큰 차이를 보인다는 것으로 확인할 수 있다.

3.3. 샘플러 타입에 따른 PCB와 PBDE 동족체 흡착효율 비교

샘플러 타입에 따른 두 해역의 PCBs 및 PBDEs 흡착량과 흡착 패턴 비교를 통해 샘플러 타입에 따라 흡착량에 차이를 보일 수 있으며, 물질에 따라서는 흡착 패턴도 달라질 수 있음을 알 수 있었다. PCBs의 경우 샘플러 타입에 따른 흡착량은 마산만에서 18.4~28.5 ng/SPMD, 울산만에서는 40.4~53.1 ng/SPMD으로 10 ng/SPMD 내외의 차이를 보인 반면 흡착 패턴은 해역과 샘플러 차이에도 유사하게 나타났다. PBDEs의 샘플러 타입에 따른 흡착량은 마산만에서 0.019~0.124 ng/SPMD, 울산만에서는 0.010~0.041 ng/SPMD으로 마산만에서는 네트형에 비해 구리 코팅형이 10배 수준의 흡착량 차이를 울산만에서는 4배 수준의 차이를 보였으며, 흡착 패턴에서는 구리 코팅

형이 마산만 샘플러 타입들과 유사한데 표준형과 네트형은 다소 차이를 나타냈다. 이러한 흡착량과 흡착 패턴 차이는 샘플러 타입에 따른 흡착 효율 차이에 의한 것으로 평가된다. 따라서 물질별로 더 자세하게 흡착 효율 차이를 판단하기 위해 표준형 PWSD 샘플러를 기준으로 해서 네트형과 구리 표준형의 PCB와 PBDE 동족체별 흡착량이 먼저 얼마나 차이를 보이는지를 보고자 하였다. 이를 위해 PCBs와 PBDEs의 환경 중 거동을 결정짓는 주요한 물리화학인자로 여겨지는 동족체별 옥탄올-물 분배 계수 ($\log K_{ow}$)에 따라 흡착량을 비교하였다 (Fig. 6). PCB와 PBDE 동족체의 $\log K_{ow}$ 값에^{6,26)} 따라 X축을 배열하였으며, 각 해역의 표준형 타입에 흡착량에 대한 네트형과 구리 코팅형의 흡착량 비율을 Y축에 배열하였다. 따라서 Y축의 1이라는 값은 표준형과 비교형의 흡착량이 같음을 의미하며, 1보다 작은 경우는 표준형에 비해 적은 흡착량을 1보다 클 경우는 표준형에 비해 흡착량이 많다는 것을 의미한다.

PCBs의 경우 두 해역 모두에서 샘플러 타입과 무관하게 90% 이상의 흡착 패턴을 보이는 Mono- ~ Hepta-PCB 동족체에 대한 결과를 나타냈는데, 두 해역 모두 표준형에 비해 네트형은 흡착량이 낮은 경향을 보이며, $\log K_{ow}$ 값이 증가할수록 그 차이는 크지는 것으로 나타났으나 구리 코팅형은 $\log K_{ow}$ 값이 낮은 저분자량 PCBs에 대해서는 표준형과 유사한 흡착량을 보이다가 $\log K_{ow}$ 값이 커질수록 구리 코팅형에서의 고분자량 PCBs의 흡착량이 확연히 늘어난다는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 경향은 PBDEs에서도 확연히 나타나는데, PCBs에 비해 $\log K_{ow}$ 값이 더 큰 PBDEs에서는 저분자량 PBDEs부터 확연한 차이를 보였다. 표준형 샘플러에 비해 네트형에서의 PBDEs 흡착량은 낮으며, $\log K_{ow}$ 증가에 따라 그 차이는 더 크지는 경향이었다. 또한 PCBs와 마찬가지로 표준형에 비해 구리 코팅형이 더 많은 PBDEs 흡착량

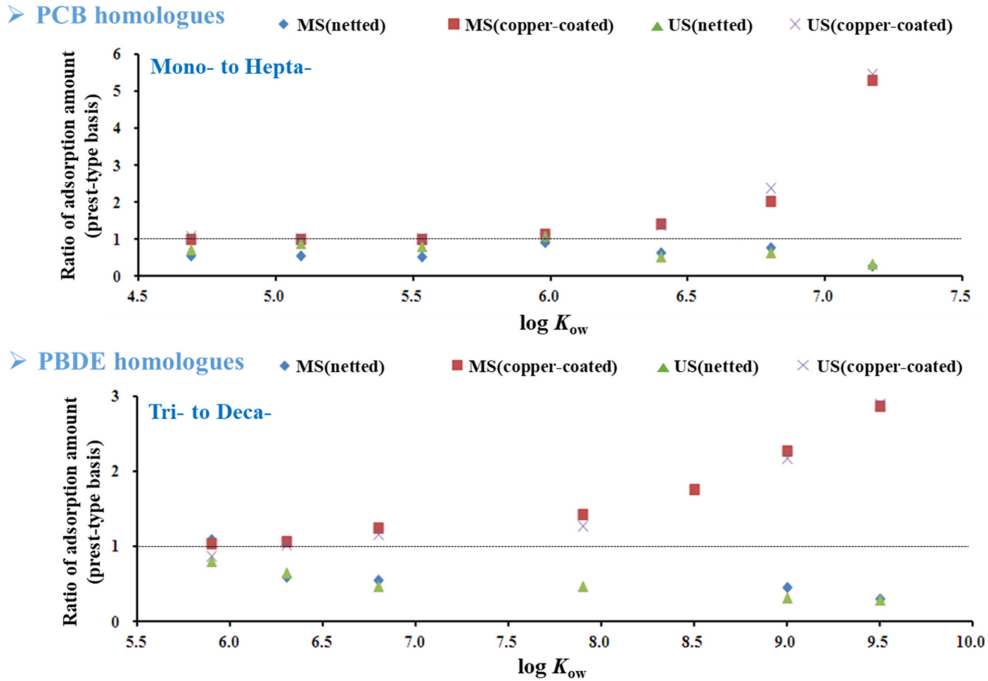


Fig. 6. Comparison of adsorption amounts of PCB and PBDE homologues in Masan (MS) and Ulsan (US) bays according to $\log K_{ow}$.

을 보였으며, $\log K_{ow}$ 값이 증가할수록 구리 코팅형의 고분자 PBDE 동족체 흡착량이 크게 증가하였다. 이러한 샘플러 타입별 흡착량의 차이는 각 샘플러의 샘플링 효율 (R_s)에 의해 결정된다고 판단된다. 3.1절의 샘플러 타입에 따른 R_s 는 반폐쇄적인 내만 (semi-closed bay)이라는 마산만은 그 특성상 동해 방향으로 열려 있는 (open bay) 울산만에 비해 해수 교환율이 낮다고 알려져 있다. 이에 따라 PRC 회수율에 마산만의 샘플러별 R_s 는 3.5~5.6 L/day로 울산만은 5.1~8.8 L/day로 나타났다. 이 중 주요한 부분은 두 해역 모두 구리 코팅형에서 표준형 (약 1.5배)과 네트형 (1.7~1.8배)에 비해 높은 R_s 를 보였다는 것이다. 즉 표준형 캐니스터에 구리를 코팅한 구리 코팅형 샘플러가 소형동물이나 미생물의 부착 등을 방지해 해수 교환율을 높이고 생물부착손실을 낮춤으로서 R_s 를 높이는 흡착 성능 향상을 보인다고 할 수 있다. 또한 네트형에 비해서는 R_s 효율이 더 높아지는데 100 μm 망목 사이즈의 동물 플랑크톤 네트를 캐니스터에 감싸주는 네트형은 다양한 부착생물의 캐니스터 내부 유입과 PRC 손실을 방지하는 (PRC 회수율 평균 80%) 역할을 하는 것으로 보인다. 그러나 원천적으로 부착생물 접근을 방지하는 것이 아니기 때문에 부착생물과 더불어 부유물이 네트에 붙음으로 인해 흡착제가 장착된 캐니스터 내부와 해수 교환

율을 낮춤으로 인해 R_s 도 낮아지는 결과를 보이는 것으로 판단된다. 이는 네트형에서 R_s 가 가장 낮고 PCBs와 PBDEs 흡착량도 가장 낮은 것으로도 확인할 수 있다. 이와 같은 결과들을 종합해 볼 때, 본 연구에서 시도한 구리 코팅형의 PWSD 샘플러는 표준형 및 네트형 타입과 비교해 볼 때 부착생물의 양이 증가하는 하절기에도 안정적인 PRC 회수율과 그에 따른 높은 R_s 로 인해 PCBs와 PBDEs 같은 잔류성오염물질 조사에 향상된 흡착 효율을 도출할 수 있는 타입인 것으로 평가된다.

4. 결 론

본 연구에서는 표준형 PWSD 샘플러를 이용한 동절기 모니터링은 안정적인데 비해 해양 중 다양한 미생물이 증가하는 하절기에는 다양한 부착생물에 의한 생물부착손실 등으로 샘플링 효율이 떨어지는 한계점을 극복하여 샘플링 효율을 향상시키기 위해 기존 PWSD 장비를 개선하고자 하였다. 이를 위해 널리 사용되고 있는 표준형 PWSD 타입과 비교를 위해 네트형 PWSD 타입과 구리 코팅형 PWSD 타입을 고안하여 마산만과 울산만 두 해역의 동일한 장소에 7~8월의 하절기 약 4주 동안 설치 후 대표적인 잔류성오염물질인 PCBs와 PBDEs의 흡착량을

평가하였다. 그 결과 PRC 회수율에 따른 샘플러 타입별 샘플링 효율 Rs는 구리 코팅형이 표준형과 네트형에 비해 1.5~1.8배 가량 높게 나타났으며, PCBs와 PBDEs 흡착량도 구리 코팅형이 표준형과 네트형 비해 높게 나타났다. 흡착 패턴에 있어서는 Tri~에서 Hepta~가 대부분 검출된 PCBs는 대체로 유사한 흡착 패턴을 보였으나, PBDEs는 울산만에서 다소 다른 패턴을 보였다. 전체적으로 네트형의 경우 네트에 많은 부유물질이 부착됨으로 인해 캐니스터 내부로의 해수 교환율이 낮아져 고분자 물질의 흡착 효율이 떨어지는 경향을 보였다. 이에 반해 구리 코팅형은 Log K_{ow} 값이 증가할수록 표준형과 네트형에 비해 대상물질의 흡착량이 증가하는 것으로 나타났다. 본 연구를 통해 표준형 PWSD 타입의 캐니스터에 구리를 코팅한 구리 코팅형 PWSD 타입은 다양한 미생물과 부착생물의 영향이 동절기에 비해 클 수 있는 하절기에도 잔류성오염물질 모니터링을 성공적으로 수행할 수 있음이 확인되었다. 다만 표준형 타입에 구리를 코팅함으로써 발생하는 추가적인 비용과 생물에 대한 독성이 있는 코팅된 구리가 해양으로 재용출 될 수도 있다는 점을 고려해 그 적용성을 계절에 따른 조사 필요성에 차이를 두고 적용할 필요가 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2021년도 국립수산과학원 수산과학연구사업(R2021056)의 지원으로 수행된 연구입니다.

참고문헌

- H. B. Moon, K. Kannan, S. J. Lee, and M. Choi, "Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediment and bivalves from Korean coastal water", *Chemosphere*, **2007**, 66, 243-251.
- 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.
- H. K. Lee, S. Lee, J. E. Lim, and H. B. Moon, "Legacy and novel flame retardants in water and sediment from highly industrialized bays of Korea: Occurrence, source tracking, decadal time trend, and ecological risks", *Marine pollution Bulletin*, **2020**, 160, 111639.
- 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.
- 이인석, 최민규, 오정은 "해양환경 중 수동 수질시료채취장치(PWSD)를 이용한 PCBs 모니터링", *환경분석과 독성보건*, **2020**, 23(4), 194-203.
- J. N. Huckins, J. D. Petty, and K. Booij, "Monitors of Organic Chemicals in the Environment", **2006**, 1st edition, 1-24, Springer, USA.
- Environmental Sampling Technologies, <http://www.est-lab.com>, assessed in October 2021.
- 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.
- 박지혜, 조윤식, 이원찬, 홍석진, 김형철, 김정배, 박정현, "진동만 미더덕 양식장의 하계 및 동계 탄소 순환 특성", *한국습지학회*, **2012**, 14(2), 211-221.
- 박성은, 이원찬, 홍석진, 김형철, 김진호, "조석 주기별 오염물질 방출에 따른 마산만의 체류시간 및 해수교환율 변화", *한국해양환경공학회지*, **2011**, 14(4), 249-256.
- 황운기, 류향미, 허승, 장수정, 이주옥, "중금속이 해산로티퍼(*Brachionus plicatilis*)의 생존 및 개체군 성장률에 미치는 영향", *한국환경생물학회*, **2016**, 34(4), 353-360.
- 황운기, 이충원, 김광섭, 박승윤, 안경호, "염분과 표준 독성물질(Cu, Cd)이 말뚝성게(*Hemicentrotus pulcherrimus*)의 수정 및 배 발생률에 미치는 영향", *한국환경독성학회*, **2009**, 24(1), 9-16.
- 국가법령정보센터, "해양환경관리법 제15조 (환경관리해역의 지정 및 관리)", <https://www.law.go.kr/LSW/lsInfoP.do?efYd=20210101&lsiSeq=214405#0000>, (2021년 9월).
- 국가법령정보센터, "해양환경관리법 시행령 제10조 (환경관리해역에서의 시설 설치 제한)", <https://www.law.go.kr/LSW/lsInfoP.do?efYd=20210427&lsiSeq=231931#0000>, (2021년 9월).
- 국가법령정보센터, "해양환경관리법 시행규칙 제24조 (잔류성오염물질의 측정·조사)", <https://www.law.go.kr/LSW/lsInfoP.do?efYd=20210630&lsiSeq=>

- 233667#0000, (2021년 9월).
18. 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.
 19. 해양수산부고시 제2000-3호, "환경보전해역 및 특별관리해역 지정", 2000. 2. 14., 제정 및 시행.
 20. 잔류성오염물질공정시험기준, "ES 10916.1(조개류 시료 중 잔류성유기오염물질 동시 시험기준-HRGC/HRMS)" <https://www.nier.go.kr/NIER/cop/bbs/selectNOLoginBoardList.do#>, (2021년 9월)
 21. US EPA Method 1614, Brominated Diphenyl Ethers in Water, Soil, Sediment and Tissue by HRGC/HRMS, <http://www.epa.gov/waterscience/methods/method/files/1614.pdf>, accessed in September 2021.
 22. USGS Homepage, <https://www.usgs.gov/centers/cerc>, "SPMD Water Concentration Calculator v5-1" September 2021.
 23. 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.
 24. F. Verweij, K. Booij, K. Satumalay, N. van der Molen, and R. van der Oost, "Assessment of bioavailable PAH, PCB and OCP concentrations in water, using semipermeable membrane devices (SPMDs), sediments and caged carp", *Chemosphere*, **2004**, 54, 1675-1689.
 25. I. S. Lee, K. S. Kim, S. J. Kim, J. J. Yoon, K. H. Choi, S. D. Choi, and J. E. Oh, "Evaluation of mono- to decabrominated diphenyl ethers in riverine sediment of Korea with special reference to the debromination of DeBDE209", *Science of the Total Environment*, **2012**, 432, 128-134.
 26. I. S. Lee, H. H. Kang U. J. Kim, and J. E. Oh, "Brominated flame retardants in Korean river sediments, including changes in polybrominated diphenyl ether concentrations between 2006 and 2009", *Chemosphere*, **2015**, 126, 18-24.
 27. G. Choo, I. S. Lee, and J. E. Oh, "Species and habitat-dependent accumulation and biomagnification of brominated flame retardants and PBDE metabolites", *Journal of Hazardous Materials*, **2019**, 371, 175-182.