

Article

<https://doi.org/10.7850/jkso.2021.26.1.037>
pISSN : 1226-2978 eISSN : 2671-8820

고속회전식 수동형 채집 장치를 이용한 한반도 주변해역에서의 자유용존상 PAHs 측정

장유리¹ · 이효진² · 정해진¹ · 정다영¹ · 김나영³ · 김기범^{4*}¹경상대학교 해양시스템공학과 대학원생, ²국립수산과학원 해역이용영향평가센터 해양수산연구소,³경상대학교 해양환경공학과 대학원생, ⁴경상대학교 해양환경공학과 교수

Determination of Freely Dissolved PAHs in Seawater around the Korean Peninsula Using High Speed Rotation-Type Passive Sampling Device

YU LEE JANG¹, HYO JIN LEE², HAEJIN JEONG¹, DA YEONG JEONG¹, NA YEONG KIM³ AND GI BEUM KIM^{4*}¹Graduate Student, Department of Ocean System Engineering, Gyeongsang National University, Tongyeong 53064, Korea²Researcher, Marine Environmental Impact Assessment Center, National Institute of Fisheries Science, Busan 46083, Korea³Graduate Student, Department of Marine Environmental Engineering, Gyeongsang National University, Tongyeong 53064, Korea⁴Professor, Department of Marine Environmental Engineering, Gyeongsang National University, Tongyeong 53064, Korea*Corresponding author: kgb@gnu.ac.kr

Editor Seung-Kyu Kim

Received 10 September 2020; Revised 4 January 2021; Accepted 5 January 2021

ABSTRACT

본 연구에서는 해수 중 생물에게 실질적으로 이용되어질 수 있는 자유용존상 농도(freely dissolved concentration)를 보다 쉽고 빠르게 검출하고자 해수를 고속으로 회전시키는 수동형 채집 장치를 제작하였다. 이 고속회전식 수동형 채집 장치(high speed rotation-type passive sampling device)를 한반도 주변해역에 적용하여 해수 중 다환방향족탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)의 자유용존상 농도를 측정하였다. 또한 대용량 해수 채취법(high volume water sampling)으로부터 구한 PAHs의 용존상 농도(dissolved concentration)와 고속회전식 수동형 채집 장치로부터의 자유용존상 농도를 비교하여 생물에게 직접적으로 이용 될 수 있는 비율을 조사하였다. 그 결과, 고속회전식 수동형 채집 장치 모터의 회전속도를 900 rpm으로 가동하였을 때, 소수성이 낮은 저분자 PAHs 화합물(log K_{OW} 3.4 ~ 5.2)은 5시간 만에 평형에 도달하였다. 반면 소수성이 비교적 높은 고분자 화합물(log K_{OW} 5.6 ~ 6.8)의 경우, 평형에 도달하는 데 걸리는 시간은 최소 2일에서 한 달 정도 소요될 것으로 예상되었다. 그러나 실험보정물질(performance reference compounds)를 이용할 경우, 5시간 가동만으로도 평형상태에서의 고분자 화합물의 농도 예측이 가능하였다. 수동형 채집 장치를 적용하여 측정된 조사해역에서의 PAHs의 자유용존상 농도는 0.32 ~ 1.2 ng/L으로 다른 대양에서의 농도보다는 높았지만, 항구나 해안과 같은 연안보다는 매우 낮은 수준이었다. 용존상 및 자유용존상이 모두 검출된 PAHs를 대상으로 생물에게 이용 될 수 있는 비율은 서해병 폐기물 배출해역 위치와 인접한 조사구간에서 가장 높았다. 또한 생물 체내 잔류농도를 예측하였을 때, 폐기물 배출해역이 포함된 외해가 연안보다 비교적 높은 것으로 나타났다.

A new high speed rotation type-passive sampling device (HSR-PSD), which can rotate seawater at high speed and absorb easily and quickly the freely dissolved hydrophobic organic contaminants from seawater, was developed and then applied around the Korean Peninsula. Freely dissolved concentrations (C_{free}) of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were determined using the HSR-PSD with low density polyethylene (LDPE) sheets as a passive sampler. Furthermore, dissolved concentrations ($C_{dissolved}$) of PAHs in seawater were also obtained from high volume water sampling as a conventional method to account for actual bioavailability. When the LDPE sheets were rotated in the HSR-PSD at 900 rpm, PAHs with log K_{OW} 3.4 ~ 5.2 were equilibrated between the LDPE and water in 5 hours. Although the high molecular weight PAHs with log K_{OW} 5.6 ~ 6.8 was expected to be 2 to 30 days to reach the equilibrium, the C_{free} of the PAHs at equilibrium could be corrected using performance reference compounds in 5 hours. Meanwhile, the total C_{free} of PAHs were from 0.32 to 1.2 ng/L, which were higher than reported values in other oceans, but lower than in coastal water such as estuary, harbor, or shore. A bioavailability from the detected PAHs was highest at the sampling line near the dumping site of the Yellow Sea. Predicted residual concentrations in biota were relatively higher in offshore including the dumping site than in coastal regions.

Keywords: Passive sampler, Water boundary layer, Freely dissolved concentration, Performance reference compounds, Polycyclic aromatic hydrocarbons

1. 서론

소수성 유기오염물질(hydrophobic organic contaminants)은 잔류성, 생물농축, 생물독성의 성질을 가지는 유해물질로, 육지로부터 소수성 유기오염물질의 유입 및 연안에서의 오염은 대기 및 해류로 인하여 외해에 서식하는 생물에까지 축적될 수 있다(Perugini *et al.*, 2007; Kim and Stapleton, 2010; Wang *et al.*, 2019). 소수성 유기오염물질의 생물학적 영향 및 해양에서의 거동을 파악하기 위해서는 해수에서의 화학 자료가 필수적이지만, 오염수준이 매우 낮은 외해에서의 농도를 측정하기 위해서는 100 L 이상 시료가 확보되어야 검출이 가능하고, 분석 시 상당한 노동과 시간이 소요되는 어려움이 있다.

수동형 채집법(passive sampling)은 기존의 일회성 시료 채취법(grab sampling)의 한계를 보완해 줄 수 있는 방법으로, 노출기간 동안 오염물질의 평균화된 농도를 제시할 수 있으며, 낮은 검출한계를 가지므로 pg/L 수준의 초저농도까지 검출 가능하다(Booij *et al.*, 2014; Moschet *et al.*, 2014). 해수에서의 소수성 유기오염물질은 입자상(particulate phase) 또는 용존유기탄소(dissolved organic carbons) 및 콜로이드와 같은 용존상(dissolved phase)에 결합되어 있거나, 물속에서 자유롭게 용존되어 있는 자유용존상(freely dissolved phase)으로 존재한다. 해수에서 다양한 형태로 존재하는 소수성 유기오염물질 중 생체막을 통과하여 생물에게 실질적으로 이용되어질 수 있는(bioavailable) 형태는 오로지 자유용존상만 해당된다(ITRC, 2011; USEPA, 2012; Perron *et al.*, 2013). 수동형 채집기(passive sampler)는 용존유기탄소나 콜로이드와 결합되어 있는 거대 분자는 흡수하지 못하고 자유용존상만을 흡수하기 때문에(Huckins *et al.*, 1990; Vrana *et al.*, 2005), 생물농축 및 해양생태계의 위해성 평가 등에 있어 보다 정확한 자료를 제시할 수 있다(You *et al.*, 2006; Joyce *et al.*, 2015; Ortega-Calvo *et al.*, 2015).

수동형 채집기는 평형 분배의 원리를 이용한 오염물질 포집 장치로서 오염물질이 수동형 채집기와 물 사이에 평형에 도달할 때까지 현장에 노출되어야 한다. 수동형 채집기에 사용된 유기중합체(polymer)의 재질이나 두께 또는 분석대상물질에 따라 평형도달시간이 다르지만, 짧게는 하루에서 길게는 일 년 이상 소요된다(Cornelissen *et al.*, 2008; Apell *et al.*, 2016). 하지만 해양에서 수동형 채집기의 장기간 노출은 부착생물로 인하여 정확한 오염물질의 농도 측정이 어렵다. 긴 노출 시간에 따른 생물부착 문제를 극복하기 위하여 실행보정물질(performance reference compounds, PRCs)를 활용하기 시작하였다(Huckins *et al.*, 2002; Joyce *et al.*, 2015; USEPA, 2017). 실행보정물질로는 환경에는 존재하지 않지만 분석대상물질과 물리화학적 성질이 동일한 화합물이 사용된다. 분석대상물질에 적합한 실행보정물질을 선택하여 고농도로 수동형 채집기에 사전 흡수시킨 후 환경에 노출하게 되면, 평형 분배에 따라 수동형 채집기에서 환경 상으로 점차 빠져나가 감소하게 된다. 이때 실행보정물질이 감소하는 속도는 분석대상물질이 수동형 채집기에 흡수되는 속도와 동일하다는 가정 하에, 남아있는 실행보정물질로부터 분석대상물질의 농도를 예측할 수 있다. 다만 실행보정물질을 이용하여 분석대상물질의 농도를 계산하기 위해서는 수동형 채집기에서의 실행보정물질이 20% 이상 감소되어야 하고(Booij and Smedes, 2010; Apell and Gschwend, 2014), 분석대상물질 역시 검출한계 이상으로 흡수되어야 한다.

본 연구에서는 수동형 채집기 중 소수성 유기오염물질 분석에 적합한 저밀도 폴리에틸렌(low density polyethylene, LDPE) (Cornelissen *et al.*, 2008; Sacks and Lohmann, 2012; Fernandez *et al.*, 2014)을 장착한 프로토타입의 고속회전식 수동형 채집 장치(high speed rotation-type passive sampling device)를 개발하였다. 고속회전식 수동형 채집 장치는 수동형 채집기 주변의 물을 고속으로 회전하여 수동형 채집기 표면에 존재하는 물경계층(water boundary layer)을 감소시켜 빠르게 자유용존상 소수성 유기오염물질을 흡수시킬 수 있도록 제작되었다. 본 연구에서는 소수성 유기오염물질 중 화석연료의 불완전한 연소로부터 발생되거나 유류에 포함된 성분으로 해양에 상시적으로 오염되어있는 다환방향족탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)를 분석대상물질로 선정하여 첫째, 실행보정물질로부터 고속회전식 수동형 채집 장치의 적절한 현장노출시간을 파악하였고 둘째, 고속회전식 수동형 채집 장치를 남해와 황해에 적용하여 연안 뿐만 아니라 오염수준

이 상대적으로 낮은 외해에서의 자유용존상 PAHs 농도를 측정하였다. 셋째, 기존의 대용량 해수 채취법(high volume water sampling)으로 동일 해역에서의 용존상 PAHs 농도를 측정한 후 자유용존상 농도와 비교하여 생물에게 실질적으로 이용될 수 있는 비율을 파악하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 고속회전식 수동형 채집 장치

본 연구에서 사용한 수동형 채집기는 25.4 μm 두께의 LDPE (Covalence, Minneapolis, MN, USA) 시트로 50 × 30 cm 크기에 맞게 자른 후 디클로로메탄, 메탄올, 초순수 순으로 3번씩 15분간 초음파(sonication) 추출하여 세척하였다(Lao *et al.*, 2019). 실행보정물질로 사용된 화합물은 acenaphthene- d_{10} (ACE- d_{10}), phenanthrene- d_{10} (PHE- d_{10}), perylene- d_{12} (PER- d_{12})으로 메탄올:물(80:20, v/v) 혼합용매에 첨가한 뒤 세척한 LDPE를 담귀 교반하면서 1주일간 흡수시켰다(Booij *et al.*, 2002).

고속회전식 수동형 채집 장치는 스테인레스 스틸 본체, 회전 모터, 프로펠러, LDPE 고정 프레임으로 구성되어 있다(Fig. S1). 본체는 약 60 L(직경 40 × 높이 50 cm)로 해수가 밑에서 유입되어 위로 배출될 수 있도록 제작하였으며, 프로펠러의 회전속도는 900 rpm으로 설정하였다. LDPE 시트는 프레임에 장착한 뒤 실리콘 튜브로 고정하였다.

2.2 고속회전식 수동형 채집 장치의 현장 적용

2019년 7월 2일에서 5일까지 한국해양과학기술원 온누리호 연구선(R/V Onnuri, 1,422 tons)에 고속회전식 수동형 채집 장치를 설치한 후, 남해 및 황해 연안과 외해를 조사하였다(Fig. 1). 연구선에 설치되어 있는 자동 펌프로부터 표층 아래 1 m

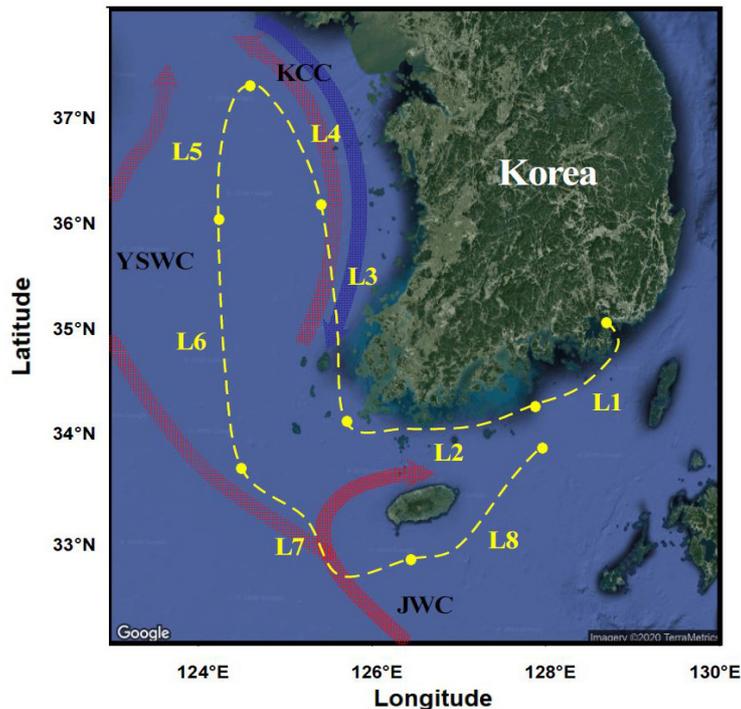


Fig. 1. Sampling lines in the Yellow Sea and the South Sea of Korea. Yellow dots mean retrieval sites of the samples (LDPE, XAD-2 resin, and GF/F). KCC: Korean coastal current; YSWC: Yellow Sea warm current; JWC: Jeju warm current.

에서의 해수를 채취하여 8.3 L/min 속도로 본체에 유입시켰으며, 실행보정물질이 흡수된 LDPE 시트 4개를 장착시킨 뒤 900 rpm으로 가동하였다. 일정 시간 노출 후, LDPE를 회수하여 초순수로 세척하고 수분을 제거한 후, 알루미늄 호일로 싸서 냉동 보관하였다. 또한 LDPE 탈부착 과정 중 오염을 보정하기 위하여 교체 시간 동안 세척된 LDPE를 현장에 노출시켜 현장바탕 시료(field blank)로 사용하였다. 구체적인 조사 정보 및 고속회전식 수동형 채집 장치의 작동조건은 Table S1에 기재하였다.

고속회전식 수동형 채집 장치를 가동하는 동시에 기존의 해수 채취 방법 중 하나인 대용량 해수 채취법을 수행하였다. 각 구간별 평균적인 오염수준을 파악하기 위하여 연구선이 이동하면서 동일 해수를 주기적으로 10 L씩 10회 총 100 L를 채취 하였다. 해수를 유리섬유여과지(Whatman, Maidstone, UK, 0.7 μ m) 및 XAD-2 레진에 통과시켜 용존상을 포집하였다. 유리섬유여과지는 알루미늄 호일에 싸 냉동 보관하였으며 XAD-2 레진은 냉장 보관하였다.

2.3 PAHs 분석

구간별 분석되어진 LDPE의 무게는 평균 2.7 ± 0.49 g으로 2 반복 분석하였다. LDPE는 디클로로메탄 100 mL로 15분간 3 번씩 초음파 추출하였다(Fernandez *et al.*, 2012; Lao *et al.*, 2019). XAD-2 레진은 메탄올과 디클로로메탄을 각각 300 mL씩 통과시킨 뒤 혼합하여 헥산으로 액-액(liquid-liquid) 추출하였으며, 유리섬유여과지는 잘게 자른 후 디클로로메탄으로 속실텀(Soxhlet) 추출하였다. 각 추출액은 알루미늄(1% 수분함량)/실리카겔(5% 수분함량) 컬럼으로 정제한 뒤 회전식증발농축기(rotary evaporator)로 농축 및 용매 치환하여 기기분석 하였다. 분석된 모든 시료는 추출 및 기기분석 전에 내부표준물질(LDPE: fluorene-d₁₀, fluoranthene-d₁₀, benzo[e]pyrene-d₁₂; XAD-2 레진: naphthalene-d₈, acenaphthene-d₁₀, phenanthrene-d₁₀, chrysene-d₁₂, perylene-d₁₂)과 기체크로마토그래프 내부표준물질(terphenyl-d₁₄)을 각각 300 ng씩 첨가하였다.

PAHs 분석은 기체크로마토그래피-질량분석법(gas chromatography-mass spectrometry) (Agilent7890GC/5975MS)을 이용하여 정량·정성 분석하였다. 모세관 컬럼은 DB-5MS (30 m \times 0.25 mm i.d., 0.25 μ m thickness, J&W Scientific)이며, 컬럼 승온 조건은 60°C에서 2분간 머무른 뒤 300°C까지 분당 6°C씩 증가시킨 후 13분간 유지하였다. 분석대상물질은 16종 PAHs (naphthalene; NAP, acenaphthylene; ACY, acenaphthene; ACE, fluorene; FLR, phenanthrene; PHE, anthracene; ANT, fluoranthene; FLT, pyrene; PYR, benz[a]anthracene; BaA, chrysene; CHR, benzo[b]fluoranthene; BbF, benzo[k]fluoranthene; BkF, benzo[a]pyrene; BaP, indeno[1,2,3-cd]pyrene; IcdP, dibenz[a,h]anthracene; DahA, benzo[ghi]perylene; BghiP)이다.

2.4 자유용존상 농도 산출 및 평형도달시간 예측

해수 내 PAHs의 자유용존상 농도(C_{free} , ng/L)는 평형에 도달하였을 때 LDPE에서의 PAH 농도와 LDPE-water 분배계수(K_{PW} , L/kg)로부터 구할 수 있다. 그러나 실행보정물질을 이용하게 될 경우, 평형에 도달하지 않더라도 노출 시간(t , day), LDPE에서의 PAH 농도(C_{LDPE}^t , ng/kg), LDPE의 무게(m_p , kg), sampling rate ($R_{S,target}$, L/day)을 이용하여 구할 수 있다(식 (1)). 본 연구에서의 노출 시간은 고속회전식 수동형 채집 장치의 가동시간을 의미한다. $R_{S,target}$ 은 LDPE가 물로부터 분석대상물질(target compound)을 흡수하는 속도를 뜻하며 비선형 최소자승법(nonlinear least squares fit) 모델로부터 구할 수 있다(Joyce and Burgess, 2018). 분석대상물질인 16종 PAHs의 $R_{S,target}$ 은 노출 전 LDPE에서의 실행보정물질 초기 농도(C_{PRC}^0 , ng/kg)와 노출 후 LDPE에서의 농도(C_{PRC}^t , ng/kg)를 이용하여 실행보정물질의 sampling rate ($R_{S,PRC}$)를 구한 뒤(식 (2)), LeBas molar volumes (V_m)을 이용하여 분석대상물질인 16종 PAHs의 R_S 를 예측하였다(Booij and Smedes, 2010; Apell and Gschwend, 2014; Joyce and Burgess, 2018)(식 (3)). 각 PAHs 화합물들에 대한 실행보정물질의 선정 기준은 실행보정물질 분자량의 $\pm 10\%$ 이내에 할당되도록 하였다.

한편 평형의 50%에 도달하는데 걸리는 시간($t_{1/2}$, days)은 식 (4)로부터 구할 수 있으며, $t_{1/2}$ 값에 4를 곱한 시간(95% 평형도 달시간)(Huckins *et al.*, 2006)을 평형도달시간으로 간주하였다.

$$C_{free} = \frac{C_{LDPE}^t \times m_p}{R_{s,target} \times t} \quad (1)$$

$$R_{s,target} = -\ln\left(\frac{C_{PRC}^t}{C_{PRC}^0}\right) \times K_{PW} \times m_p/t \quad (2)$$

$$R_{s,target} = R_{s,PRC} \times \left(\frac{V_{m,PRC}}{V_m}\right)^{0.39} \quad (3)$$

$$t_{1/2} = -\frac{\ln 2 \times t}{\ln(C_{PRC}^t/C_{PRC}^0)} \quad (4)$$

PAHs의 LDPE-water 분배계수(K_{PW})는 Lohmann(2012) 값을 이용하였으며, 수온 및 염분 보정 식(식 (5)~(6))로부터 조사기간 동안의 수온과 염분에 대해 K_{PW} 를 보정하여 사용하였다(Table S2).

$$K_{PW}(T) = K_{PW}(298) \times e^{[(\Delta H_{PW}/R) \times (1/298 - 1/T)]} \quad (5)$$

$$K_{PW,salt} = K_{PW} \times 10^{K_s \times [salt]} \quad (6)$$

$K_{PW}(T)$ 및 $K_{PW}(298)$ 는 온도 $T(K)$ 와 $298(K)$ 에서의 K_{PW} 이며, $[salt]$ 는 염분 농도(M)를 뜻한다. ΔH_{PW} 는 LDPE와 물간의 엔탈피(kJ/mol)로 모든 화합물에 대해 $-25 kJ/mol$, R 은 기체 상수로 $8.3143 J/mol/K$ (Lohmann, 2012), K_s 는 염석 상수 (salting out constant)로 $0.35 M^{-1}$ 값을 사용하였다(Lohmann, 2012; USEPA, 2017).

2.5 QA/QC

모든 LDPE 시료의 분석 시 내부표준물질 회수율은 85 ~ 101%이었다. 현장바탕시료에서 검출된 PAHs는 각 구간별 시료에서의 개별 PAH 농도 값에서 보정하였다. LDPE의 방법검출한계(method detection limit)은 0.24(ACY) ~ 25(FLT) ng/g 으로 물에서의 자유용존상 농도로 환산할 경우 0.00010(BghiP) ~ 5.4(NAP) ng/L 범위를 보였다. XAD-2 레진의 내부표준물질 회수율은 67 ~ 83%의 범위를 보였으며, XAD-2 레진 역시 각 구간에 사용할 레진에 헥산세정수를 통과 및 추출함으로써 레진 자체에서의 오염을 보정하였다.

3. 결 과

3.1 고속회전식 수동형 채집 장치의 평형도달시간 예측

고속회전식 수동형 채집 장치로부터 16종 PAHs의 평형도달정도를 파악하기 위하여 장치 5시간 가동 전후 LDPE에서의 실행보정물질 농도를 측정하였다(Fig. S2). 분자량(molecular weight, MW)이 164 g/mol인 ACE-d₁₀의 경우 LDPE에서의

초기 농도는 $4.00 \times 10^3 \pm 388$ ng/g이었으나, 현장 노출 후 LDPE에 남아있는 평균 농도가 26 ± 13 ng/g으로 99% 이상 감소되었다(Fig. S2A). PHE-d₁₀ (MW=188 g/mol)은 노출 전 $6.82 \times 10^3 \pm 634$ ng/g에서 501 ± 225 ng/g으로 평균 93%가 손실되었다(Fig. S2B). 반면 PER-d₁₂ (MW=264 g/mol)의 경우 $11.4 \times 10^3 \pm 924$ ng/g에서 $10.6 \times 10^3 \pm 882$ ng/g으로 평균 7%만이 손실되었다(Fig. S2C). 실행보정물질의 감소율은 분자량이 클수록 줄어들었는데, 이러한 현상은 고분자일수록 수동형 채집기에 서 물경계층으로의 확산이 느려져 제거되는 데 오랜 시간이 걸리기 때문이다(Adams *et al.*, 2007; Lohmann and Muir, 2010; Apell and Gschwend, 2014; Apell *et al.*, 2016).

ACE-d₁₀과 PHE-d₁₀ 분자량의 $\pm 10\%$ 에 해당되는 PAHs는 소수성이 낮은 저분자 PAHs (NAP, ACY, ACE, FLR, PHE, ANT, FLT, PYR; log K_{ow} 3.4 ~ 5.2)으로, 고속회전식 수동형 채집 장치를 5시간 가동하였을 때 8종 저분자 PAHs는 충분히 평형에 도달한 것으로 예측된다(Fig. 2). Allan *et al.*(2011)의 연구에 따르면, 반투과성막 장치(semipermeable membrane device)를 연구선 후미에 장착 후 2.2 ~ 2.8 km/h 속도로 5시간 동안 예인하였을 때, PHE-d₁₀의 경우 오직 20%만 제거되었다. 또한 Gao *et al.*(2019)는 TECAM (triolein-embedded cellulose acetate membrane) 표면에 2.4 L/min 속도로 물을 24시간 동안 계속 흘러보내주었을 때, PYR-d₁₀은 초기 농도의 20 ~ 30%가 제거될 것으로 추측하였다. 따라서 본 연구실에서 제작한 고속회전식 수동형 채집 장치는 다른 수동형 채집기에 비해 평형도달시간을 상당히 단축시켰다.

한편 PER-d₁₂을 기준으로 보정 가능한 PAHs는 소수성이 높은 고분자 PAHs (BaA, CHR, BbF, BkF, BaP, IcdP, DahA, BghiP; log K_{ow} 5.6 ~ 6.8)로, 식 (4)를 이용하여 구한 8종의 고분자 PAHs의 평형도달시간은 최소 2일에서 30일로 나타났다(Fig. 2). 고속회전식 수동형 채집 장치의 가동시간이 5시간으로 모두 동일함에도 불구하고 구간별 평형도달시간이 다른 이유는 구간별 이동거리의 차이에 따라 이동시간-해수에서의 총 노출 시간이 6시간에서 11시간으로 달랐기 때문으로 판단된다. 고분자 8종 PAHs 화합물의 자유용존상 농도는 각 구간별 PER-d₁₂의 R_s를 이용하여 8종 PAHs의 R_s를 구한 뒤(식 (3)), 식 (1)과 (2)를 이용하여 구하였다. 구간 4의 경우, LDPE의 노출 전 후 실행보정물질인 PER-d₁₂의 농도 차이가 거의 나타나지 않아 이를 이용한 농도계산은 불가능하였다.

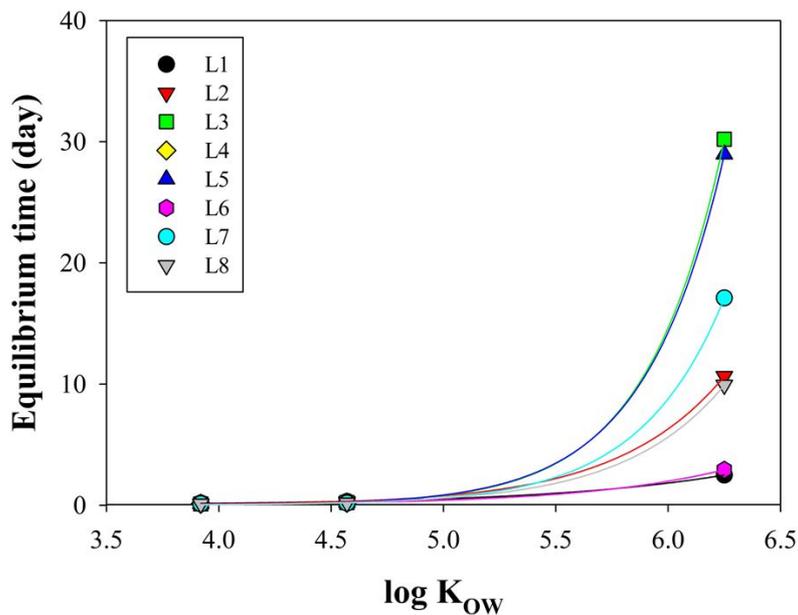


Fig. 2. Expected equilibrium time ($4t_{1/2}$) (days) of HSR-PSD for log K_{ow}.

3.2 존재 형태별 PAHs 농도 분포

3.2.1 자유용존상

구간별 해수에서의 자유용존상 PAHs는 고속회전식 수동형 채집 장치를 이용하여 측정하였다(Table S3). 그 결과 16종 PAHs 화합물 중에서 ACE, FLR, CHR 등 벤젠고리 3~4개를 가진 저분자 화합물이 비교적 높은 비중을 차지하였으며, 벤젠고리 5개 이상인 고분자 화합물은 모든 구간에서 검출되지 않았다(Fig. 3A). PAHs는 일반적으로 분자량이 낮을수록 친수성이 커지므로, 해수에서 저분자 PAHs 비율이 상대적으로 높아지는 경향과 일치하는 것을 보여준다. 검출된 자유용존상 총 PAHs 농도는 0.32(구간 1)~1.2(구간 5) ng/L의 범위로 조사구간별 농도는 크게 차이 나지 않았으나(Fig. 3A), 2020년 동일한 해역에서 선형 저밀도 폴리에틸렌(linear low density polyethylene)으로 측정된 자유용존상 PAHs 분포 특성과 유사하게 나타났다(Kim *et al.*, 2020).

다양한 해역에서 검출된 자유용존상 PAHs 농도 범위를 Table 1에 나타내었다. 열대 대서양 및 북대서양에서의 자유용존상 PAHs 농도는 각각 0.029~0.25 ng/L와 0.010~0.25 ng/L로 검출되었다(Sun *et al.*, 2016). 또한 북대서양 중에서도 이르밍거 해(Irminger Sea)에서의 농도는 0.049~0.20 ng/L, 카나리 유역(Canary Basin)의 경우 0.013~0.29 ng/L 범위를 보였으며, 모잠비크 해협(Mozambique Channel)에서는 0.00040~0.019 ng/L로 매우 낮은 농도 분포를 보였다(Booij *et al.*, 2014). 반면 해안(Grand Isle 3.8~170 ng/L; Gulfport 7.3~21 ng/L; Gulf shores 9.1~26 ng/L; Gulf Breeze 3.9~16 ng/L)(Allan *et al.*, 2012)에서나, 항구(3.9~170 ng/L)(Monteyne *et al.*, 2013), 하구(3.6~340 ng/L)(Zhao *et al.*, 2018)에서는 높은 농도 범위를

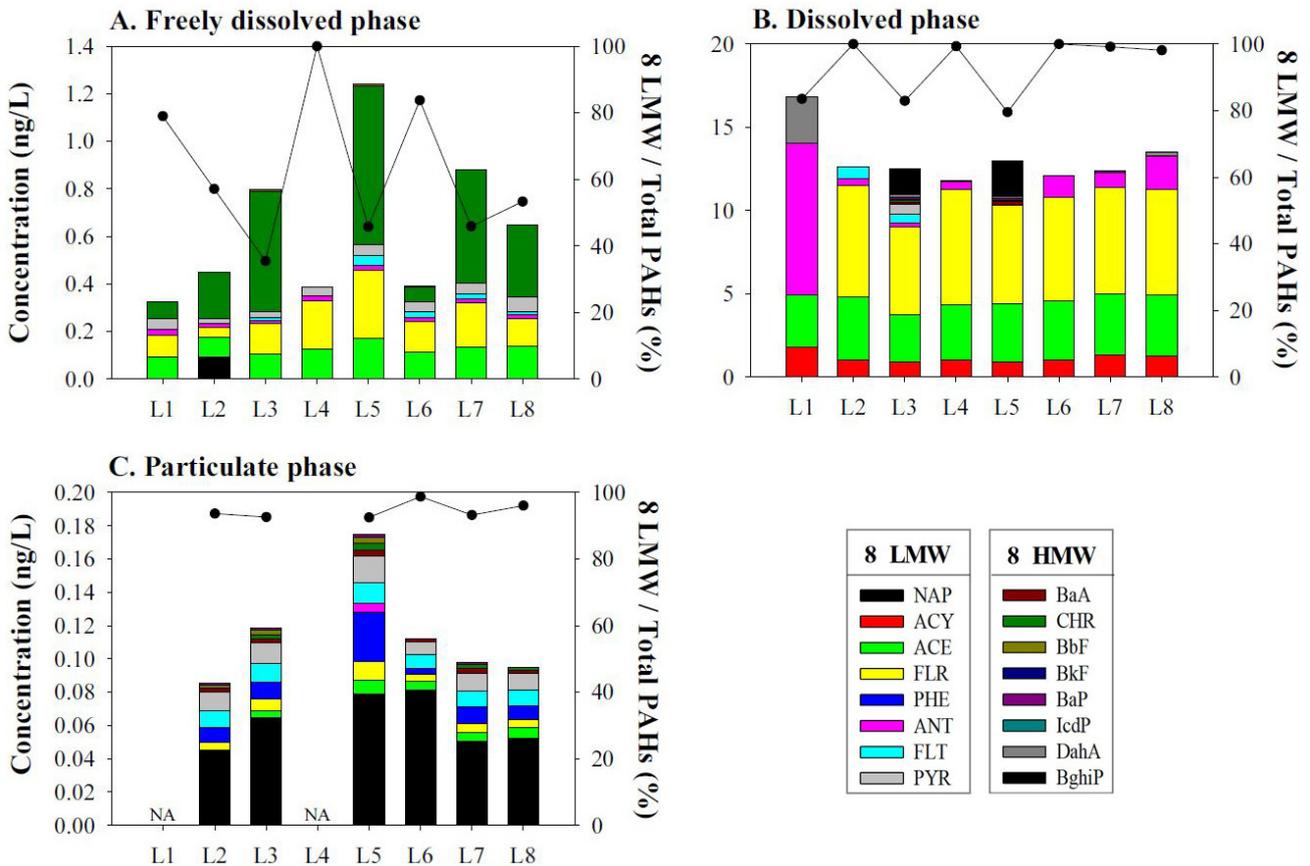


Fig. 3. Freely dissolved (A), dissolved (B), and particulate (C) concentrations of PAHs for 8 lines. Right y-axis means the contribution of eight low molecular weight (LMW) PAHs to total 16 PAHs (—●—).

Table 1. Freely dissolved PAH levels in various regions

Regions	Type	Concentration (mean) (ng/L)	Sampling year	Reference
Irminger Sea		0.049 ~ 0.20 (0.11)		
Canary Basin		0.013 ~ 0.29 (0.078)	2003 ~ 2005	Booij et al.(2014)
Mozambique Channel	Ocean	0.00040 ~ 0.019 (0.0067)		
Tropical Atlantic		0.029 ~ 0.25 (0.12)		
North Atlantic		0.010 ~ 0.25 (0.080)	2012 ~ 2013	Sun et al.(2016)
Grand Isle, USA		3.8 ~ 170		
Gulfport, USA	Coastal water	7.3 ~ 21	2010 ~ 2011	Allan et al.(2012)
Gulf Shores, USA		9.1 ~ 26		
Gulf Breeze, USA		3.9 ~ 16		
Coastal harbours, Belgium		Harbour		
Narragansett Bay, USA	Estuary	3.6 ~ 340 (44)	2014	Zhao et al.(2018)
Yellow Sea/South Sea, Korea	Offshore water	0.32 ~ 1.2 (0.64)	2019	This study

보였다. 본 조사해역에서의 자유용존상 PAHs 오염 수준은 대양에서의 농도보다는 비교적 높았으나, 외국 연안에 비해서는 매우 낮은 수준이었다.

3.2.2 용존상 및 입자상

구간별 해수에서의 용존상 및 입자상 PAHs는 대용량 해수 채취법을 이용하여 측정하였다(Table S3). 자유용존상과 마찬가지로 용존상에서도 벤젠 고리가 3개인 저분자 PAHs (ACY, ACE, FLR, ANT)가 80% 이상 검출되었으며, 고분자 화합물은 대부분 미검출되었다(Fig. 3B). 입자상 PAHs는 (자유)용존상과 달리 NAP이 전체 PAHs의 절반 이상 높은 비율로 검출되었으며, 나머지 화합물로는 PHE, FLT, PYR 등 벤젠고리가 3~4개인 저분자 PAHs 화합물이 주로 검출되었다(Fig. 3C).

정점별 검출된 용존상 PAHs의 총 농도는 12(구간 4) ~ 17(구간 1) ng/L으로 구간별 농도차가 통계적으로 유의미하지 않지만, 자유용존상 농도 분포와 달리 연안과 가장 가까운 구간 1에서 가장 높게 나타났다(Fig. 3B). 입자상의 경우 0.085(구간 1) ~ 0.18(구간 5) ng/L로 모든 구간에서 매우 낮게 검출되었다(Fig. 3C). 본 조사해역에서 인접한 이전 연구 사례들을 살펴보면, 2004년부터 2007년까지 한국 황해에서 측정된 용존상 농도(0.06 ~ 3.19 ng/L)(환경부, 2008)보다는 비교적 높았으나, 마산만(8.61 ~ 223 ng/L)(Choi *et al.*, 2010), 인천 송도 해안(0.68 ~ 29 ng/L) (Kim and Chae, 2016)에서 검출된 PAHs의 용존상 농도보다는 매우 낮은 수준이었다. 또한 대만 해협에서의 용존상 농도는 53 ~ 72 ng/L (Ya *et al.*, 2018), 북쪽 남중국해에서의 용존상 및 입자상 농도는 각각 0.98 ~ 13 ng/L와 0.39 ~ 2.1 ng/L (Cai *et al.*, 2018)으로 주변 국가 해역에서의 농도와 비교하였을 때 본 연구해역에서의 용존상 PAHs 농도는 중간정도의 수준을 보였다.

3.3 황해 및 남해에서의 PAHs 생물이용가능성

본 연구에서 자유용존상 및 용존상에서 동시에 검출된 PAHs 화합물은 총 6종(ACE, FLR, ANT, FLT, PYR, BbF)으로, 이들 화합물에 대한 용존상 내 자유용존상 비율로부터 실제 생물에 이용되어질 수 있는 비율을 계산하였다(Fig. 4). 그 결과, 각 구간별 개별 화합물의 생물이용이 가능한 비율은 용존상의 5% 내로 매우 낮았으며, 6종 화합물의 총합으로 계산하였을 때는 1.4(구간 2) ~ 6.1(구간 5)%의 범위로 구간 5에서 가장 높은 비율을 차지하였다. 용존상 중 자유용존상의 비율은 조사

해역에 따라 다르게 나타났지만, 기존의 문헌값(1 ~ 10%)과는 비슷한 수준이었다(Bao *et al.*, 2012; Jeong *et al.*, 2020).

더불어, 자유용존상 농도(C_{free} , ng/L)와 RIVM(2012)에 수록된 생물농축계수(bioconcentration factor, BCF)의 평균값을 이용하여 본 조사해역에 서식하는 어류에서의 체내 농도($C_{biota, pred}$, ng/kg lipid)를 예측하였다(식 (7))(Table S4).

$$C_{biota, pred} = BCF \times C_{free} \tag{7}$$

예측되어진 어류 체내 잔류농도는 구간 5(1.4×10^4 ng/kg lipid)에서 가장 높았으며, 그 다음으로는 구간 7(9.3×10^3 ng/kg lipid), 구간 4(8.4×10^3 ng/kg lipid), 구간 6(7.8×10^3 ng/kg lipid) 순으로 나타났다(Fig. 4). 용존상 농도 분포와 달리, 자유용존상의 존재 비율과 예측된 어류 체내 잔류농도는 황해 중앙부인 구간 5에서 가장 높았으며, 연안 구간보다는 외해에서 비교적 높게 나타났다. 이러한 패턴은 일반적으로 오염수준이 높은 연안에서 외해로 갈수록 농도가 감소하리라는 예상과는 반대였으나, 황해에서의 이전 연구 결과(환경부, 2008)와는 유사하게 나타났다. 환경부(2008)는 한국과 중국의 연안에서부터 황해의 중심부까지 표층퇴적물에서의 PAHs 오염을 조사하였을 때, 각 국가의 연안에서의 농도보다 중심부로 갈수록 농도가 증가하는 경향을 보였다. 특히 폐기물이 투기되었던 서해병 배출해역은 국내 서해안보다 오염 수준이 높았다(환경부, 2008; Ohura *et al.*, 2015). 서해병 배출해역은 군산 서방 200 km에 떨어져 있어 본 연구에서는 구간 5와 6 사이에 위치한다. 투기된 폐기물은 축산폐수 및 하수처리 오니, 축산폐수 처리 오니가 대부분으로 알려져 있는데, Park *et al.*(2009)와 Ju *et al.*(2009)에 따르면 국내 하수 및 폐수 슬러지에서 PAHs는 ug/g 수준으로 매우 높게 검출되었다. 따라서 2016년부터 해양 투기가 전면 금지되었다하더라도, 이전에 투기되었던 폐기물에서 PAHs가 해수로 용출 및 한국연안류 또는 황해난류를 통해 주변해역으로 확산되었을 것으로 예상된다. 또 다른 요인으로는 발해만과 중국 측 황해에서의 심각한 연안 오염에서 기인했을 가능성이 있다(Ma *et al.*, 2001; Yoon *et al.*, 2020). Yoon *et al.*(2020)에 따르면 중국대륙과 인접한 황해 및 발해만(Bohai Sea) 지역의 강, 하구 그리고 연안 퇴적물을 조사하였을 때, PAHs 화합물의 높은 농도가 조사지역의 30%에서 수생태계에 잠재적 위험요인으로 작용할 것으로 평가되었다. 따라서 연안 퇴적물에서의 심각한 오염이 해류를 통해 외해로까지 영향을 미쳤을 가능성도 있다. 그러나 정확한 오염원을 파악하기 위해서는 해수 뿐만 아니라 퇴적물과 생물 등 다매체 분석을 통한 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

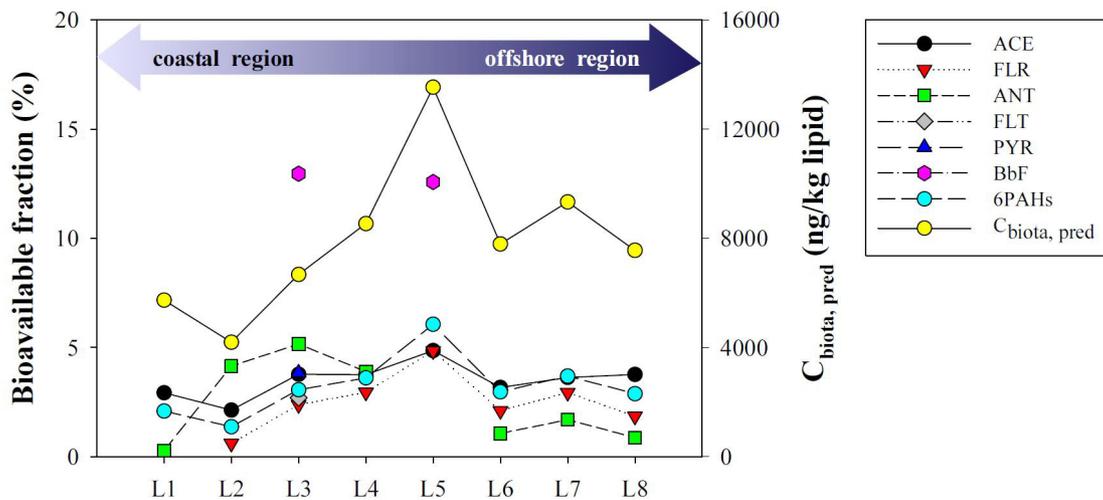


Fig. 4. Bioavailable fractions (%) of 6PAHs (left) and predicted PAH concentrations in biota ($C_{biota,pred}$, ng/kg lipid) (right) in each sampling line.

4. 결 론

본 연구에서는 LDPE가 장착된 프로토타입의 고속회전식 수동형 채집 장치를 제작하여 국내 황해와 남해에 적용하였다. 고속회전식 수동형 채집 장치의 회전속도를 900 rpm으로 가동하였을 때, 소수성이 낮은 저분자 PAHs 화합물(log K_{ow} 3.4 ~ 5.2)은 5시간 만에 평형에 도달하였다. 반면 소수성이 높은 고분자 화합물(log K_{ow} 5.9 ~ 6.8)은 평형에 도달하기 위하여 최소 2일에서 30일 정도 소요될 것으로 예상되었다. 그럼에도 불구하고 고속회전식 수동형 채집 장치는 5시간 만에 실행보정 물질을 이용하여 모든 16종 PAHs의 자유용존상 농도를 구할 수 있었다. 그 결과 황해와 남해에서의 자유용존상 농도는 0.32 ~ 1.2 ng/L으로 다른 대양에서의 농도와 비교하였을 때 비교적 높은 수준이었지만, 외국 연안 해역에 비해서는 매우 낮은 수준이었다. 한편 검출된 자유용존상 PAHs로부터 실제 생물에게 이용되어지는 수준과 어류에서의 잔류 농도 예측 값은 용존상 농도 분포와 달리 폐기물 배출 해역이 포함된 외해에서 비교적 높은 것으로 나타났다. 따라서 화학 자료로부터 생물학적 영향을 평가하기 위해서는 생물이용가능성이 높은 자유용존상 농도를 측정하는 것이 필요로 하며, 단시간에 효과적으로 자유용존상 농도를 측정하기 위해서는 고속회전식 수동형 채집 장치의 활용이 도움 될 것으로 판단된다.

사 사

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

참고문헌(References)

- 환경부, 2008. 황해 환경오염 특성평가 및 감시체계 개발, 522 pp.
- Adams, R.G., R. Lohmann, L.A. Fernandez, J.K. MacFarlane and P.M. Gschwend, 2007. Polyethylene Devices: Passive samplers for measuring dissolved hydrophobic organic compounds in aquatic environments. *Environ. Sci. Technol.*, **41**: 1317-1323.
- Allan, I.J., H.C. Nilsson, I. Tjensvoll, C. Bradshaw and K. Næs, 2011. Mobile passive sampler: Concept for a novel mode of exposure. *Environ. Pollut.*, **159**: 2393-2397.
- Allan, S.E., B.W. Smith and K.A. Anderson, 2012. Impact of the Deepwater Horizon oil spill on bioavailable polycyclic aromatic hydrocarbons in Gulf of Mexico coastal waters. *Environ. Sci. Technol.*, **46**: 2033-2039.
- Apell, J.N. and P.M. Gschwend, 2014. Validating the use of performance reference compounds in passive samplers to assess porewater concentrations in sediment beds. *Environ. Sci. Technol.*, **48**: 10301-10307.
- Apell, J.N., A.P. Tcaciuc and P.M. Gschwend, 2016. Understanding the rates of nonpolar organic chemical accumulation into passive samplers deployed in the environment: Guidance for passive sampler deployments. *Integr. Environ. Assess. Manag.*, **12**: 486-492.
- Bao, L.J., S.P. Xu, Y. Liang and E.Y. Zeng, 2012. Development of a low-density polyethylene-containing passive sampler for measuring dissolved hydrophobic organic compounds in open waters. *Environ. Toxicol. Chem.*, **31**: 1012-1018.
- Booij, K. and F. Smedes, 2010. An Improved method for estimating in situ sampling rates of nonpolar passive samplers. *Environ. Sci. Technol.*, **44**: 6789-6794.
- 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**: 1157-1161.
- Booij, K., R. van Bommel, H.M. van Aken, H. van Haren, G.J.A. Brummer and H. Ridderinkhof, 2014. Passive sampling of nonpolar contaminants at three deep-ocean sites. *Environ. Pollut.*, **195**: 101-108.

- Cai, M., M. Duan, J. Guo, M. Liu, A. Qi, Y. Lin and J. Liang, 2018. PAHs in the Northern South China Sea: Horizontal transport and downward export on the continental shelf. *Mar. Chem.*, **202**: 121-129.
- Choi, M., Y. Park, H.B. Moon, J. Yu and H.G. Choi, 2010. Distribution of fecal sterols, nonylphenol, and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water from Masan Bay, Korea. *Fish Aqua. Sci.*, **13**: 236-243.
- Cornelissen, G., A. Pettersen, D. Broman, P. Mayer and G.D. Breedveld, 2008. Field testing of equilibrium passive samplers to determine freely dissolved native polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations. *Environ. Toxicol. Chem.*, **27**: 499-508.
- Fernandez, L.A., W. Lao, K.A. Maruya, C. White and R.M. Burgess, 2012. Passive sampling to measure baseline dissolved persistent organic pollutant concentrations in the water column of the palos verdes shelf superfund site. *Environ. Sci. Technol.*, **46**: 11937-11947.
- 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.
- Gao, X., P. Huang, Q. Huang, K. Rao, Z. Lu, Y. Xu, G.W. Gabrielsen, I. Hallanger, M. Ma and Z. Wang, 2019. Organophosphorus flame retardants and persistent, bioaccumulative, and toxic contaminants in Arctic seawaters: On-board passive sampling coupled with target and non-target analysis. *Environ. Pollut.*, **253**: 1-10.
- Huckins, J.N., M.W. Tubergen and G.K. Manuweera, 1990. Semipermeable membrane devices containing model lipid: A new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential. *Chemosphere*, **20**: 533-552.
- Huckins, J.N., J.D. Petty, J.A. Lebo, F.V. Almeida, K. Booij, D.A. Alvarez, W.L. Cranor, R.C. Clark and B.B. Mogensen, 2002. Development of the permeability/performance reference compound approach for in situ calibration of semipermeable membrane devices. *Environ. Sci. Technol.*, **36**: 85-91.
- Huckins, J.N., J.D. Petty and K. Booij, 2006. *Monitors of Organic Chemicals in the Environment: Semipermeable Membrane Devices*. Springer Science & Business Media, New York.
- Interstate Technology & Regulatory Council (ITRC), 2011. Incorporating bioavailability considerations into the evaluation of contaminated sediment sites, 162 pp.
- Jeong, D.Y., Y.L. Jang, H.J. Lee, H.J. Jeong, N.Y. Kim, J.H. Won and G.B. Kim, 2020. Optimization of ex-situ experiment and application in contaminated sediment for determination of the freely dissolved concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Korean Soc. Mar. Environ. Energy*, **23**: 109-116.
- Joyce, A.S., M.S. Pirogovsky, R.G. Adams, W. Lao, D. Tsukada, C.L. Cash, J.F. Haw and K.A. Maruya, 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.
- Joyce, A.S. and R.M. Burgess, 2018. Using performance reference compounds to compare mass transfer calibration methodologies in passive samplers deployed in the water column. *Environ. Toxicol. Chem.*, **37**: 2089-2097.
- Ju, J.H., I.S. Lee, W.J. Sim, H. Eun and J.E. Oh, 2009. Analysis and evaluation of chlorinated persistent organic compounds and PAHs in sludge in Korea. *Chemosphere*, **74**: 441-447.
- Kim, G.B. and H.M. Stapleton, 2010. PBDEs, methoxylated PBDEs and HBCDs in Japanese common squid (*Todarodes pacificus*) from Korean offshore waters. *Mar. Pollut. Bull.*, **60**: 935-940.
- Kim, N.Y., Y.L. Jang, H. Jeong, D.Y. Jeong and G.B. Kim, 2020. Applicability of vinyl wrap (linear low density polyethylene) as a new passive sampler: Measurement of freely dissolved polycyclic aromatic hydrocarbons in the offshore. *J. Korean Soc. Mar. Environ. Energy*, **23**: 277-285.
- Kim, S.K. and D.H. Chae, 2016. Seasonal variation in diffusive exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons across the air-seawater interface in coastal urban area. *Mar. Pollut. Bull.*, **109**: 221-229.
- Lao, W., K.A. Maruya and D. Tsukada, 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.

- Lohmann, R. and D. Muir, 2010. Global aquatic passive sampling (AQUA-GAPS): Using passive samplers to monitor POPs in the waters of the world. *Environ. Sci. Technol.*, **44**: 860-864.
- 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**: 606-618.
- Ma, M., Z. Feng, C. Guan, Y. Ma, H. Xu and H. Li, 2001. DDT, PAH and PCB in sediments from the intertidal zone of the Bohai Sea and the Yellow Sea. *Mar. Pollut. Bull.*, **42**: 132-136.
- Monteyne, E., P. Roose and C.R. Janssen, 2013. Application of a silicone rubber passive sampling technique for monitoring PAHs and PCBs at three Belgian coastal harbours. *Chemosphere*, **91**: 390-398.
- Moschet, C., E.L.M. Vermeirssen, R. Seiz, H. Pfefferli and J. Hollender, 2014. Picogram per liter detections of pyrethroids and organophosphates in surface waters using passive sampling. *Water Res.*, **66**: 411-422.
- Ohura, T., H. Sakakibara, I. Watanabe, W.J. Shim, P.M. Manage and K.S. Guruge, 2015. Spatial and vertical distributions of sedimentary halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in moderately polluted areas of Asia. *Environ. Pollut.*, **196**: 331-340.
- Ortega-Calvo, J.J., J. Harmsen, J.R. Parsons, K.T. Semple, M.D. Aitken, C. Ajao, C. Eadsforth, M. Galay-Burgos, R. Naidu, R. Oliver, W.J.G.M. Peijnenburg, J. Römbke, G. Streck and B. Versonnen, 2015. From bioavailability science to regulation of organic chemicals. *Environ. Sci. Technol.*, **49**: 10255-10264.
- Park, J.M., S.B. Lee, J.P. Kim, M.J. Kim, O.S. Kwon and D.I. Jung, 2009. Behavior of PAHs from sewage sludge incinerators in Korea. *Waste Manage.*, **29**: 690-695.
- Perron, M.M., R.M. Burgess, E.M. Suuberg, M.G. Cantwell and K.G. Pennell, 2013. Performance of passive samplers for monitoring estuarine water column concentrations: 1. Contaminants of concern. *Environ. Toxicol. Chem.*, **32**: 2182-2189.
- Perugini, M., P. Visciano, A. Giammarino, M. Manera, W.D. Nardo and M. Amorena, 2007. Polycyclic aromatic hydrocarbons in marine organisms from the Adriatic Sea, Italy. *Chemosphere*, **66**: 1904-1910.
- RIVM (National Institute for Public Health and the Environment), 2012. Environmental risk limits for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for direct aquatic, benthic, and terrestrial toxicity, 337 pp.
- Sacks, V.P. and R. Lohmann, 2012. Freely dissolved PBDEs in water and porewater of an urban estuary. *Environ. Pollut.*, **162**: 287-293.
- Sun, C., T. Soltwedel, E. Bauerfeind, D.A. Adelman and R. Lohmann, 2016. Depth profiles of persistent organic pollutants in the North and Tropical Atlantic Ocean. *Environ. Sci. Technol.*, **50**: 6172-6179.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 2012. Guidelines for using passive samplers to monitor organic contaminants at superfund sediment sites, 32 pp.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 2017. Laboratory, field, and analytical procedures for using passive sampling in the evaluation of contaminated sediments: User's manual, 153 pp.
- Vrana, B., G. Mills, R. Greenwood, J. Knutsson, K. Svensson and G. Morrison, 2005. Performance optimisation of a passive sampler for monitoring hydrophobic organic pollutants in water. *J. Environ. Monit.*, **7**, 612-620.
- Wang, Q., F. Peng, Y. Chen, L. Jin, J. Lin, X. Zhao, J. Yin and J.Y. Li, 2019. Heavy metals and PAHs in an open fishing area of the East China Sea: Multimedia distribution, source diagnosis, and dietary risk assessment. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **26**: 21140-21150.
- Ya, M., L. Xu, Y. Wu., Y. Li, S. Zhao and X. Wang, 2018. Fossil fuel-derived polycyclic aromatic hydrocarbons in the Taiwan Strait, China, and fluxes across the air – water interface. *Environ. Sci. Technol.*, **52**: 7307-7316.
- Yoon, S.J., S. Hong, S. Kim, J. Lee, T. Kim, B. Kim, B.O. Kwon, Y. Zhou, B. Shi, P. Liu, W. Hu, B. Huang, T. Wang and J.S. Khim, 2020. Large-scale monitoring and ecological risk assessment of persistent toxic substances in riverine, estuarine, and coastal sediments of the Yellow and Bohai seas. *Environ. Int.*, **137**: 105517.
- You, J., P.F. Landrum and M.J. Lydy, 2006. Comparison of chemical approaches for assessing bioavailability of sediment-associated contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, **40**: 6348-6353.
- Zhao, W., M. Cai, D. Adelman, M. Khairy, P. August and R. Lohmann, 2018. Land-use-based sources and trends of dissolved PBDEs and PAHs in an urbanized watershed using passive polyethylene samplers. *Environ. Pollut.*, **238**: 573-580.