

금호강 퇴적물 내 잔류성독성물질의 분포 및 잠재적 독성 평가

차지현¹ · 홍성진^{2,†} · 김승희³ · 윤서준⁴ · 이정현⁴ · 김문기¹ · 안성아¹ · 신경훈⁵ · 김종성⁶

¹충남대학교 해양환경과학과 대학원생

²충남대학교 해양환경과학과 교수

³한양대학교 해양융합공학과 대학원생

⁴서울대학교 지구환경과학부 대학원생

⁵한양대학교 해양융합공학과 교수

⁶서울대학교 지구환경과학부 교수

Distributions of Persistent Toxic Substances and Potential Toxicities in Sediments of Geumho River, Korea

Jihyun Cha¹, Seongjin Hong^{2,†}, Seung-Hee Kim³, Seo Joon Yoon⁴, Junghyun Lee⁴, Mungi Kim¹,
Seong Ah An¹, Kyung-Hoon Shin⁵, and Jong Seong Khim⁶

¹Graduate Student, Department of Ocean Environmental Sciences, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

²Professor, Department of Ocean Environmental Sciences, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

³Graduate Student, Department of Marine Science and Convergence Engineering, Hanyang University, Ansan 15588, Korea

⁴Graduate Student, School of Earth and Environmental Sciences & Research Institute of Oceanography,
Seoul National University, Seoul 08826, Korea

⁵Professor, Department of Marine Science and Convergence Engineering, Hanyang University, Ansan 15588, Korea

⁶Professor, School of Earth and Environmental Sciences & Research Institute of Oceanography,
Seoul National University, Seoul 08826, Korea

요 약

금호강은 낙동강의 주요 지류로 도시, 주거지역 및 공업단지로부터 인위적 유해물질이 유입된다. 본 연구에서는 금호강 유입하천(n = 7), 본류(n = 13) 및 낙동강 합류 지역(n = 3) 퇴적물 내 잔류성독성물질(persistent toxic substances, PTSs)의 분포 특성을 파악하고, 잠재적인 아릴탄화수소수용체(aryl hydrocarbon receptor, AhR)의 활성을 평가 하였다. 분석대상 PTSs는 15종의 주요 다환방향족탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs), 7종의 알킬페놀(alkylphenols, APs), 10종의 스티렌올리고머(styrene oligomers, SOs) 및 20종의 신규 PAHs였다. 연구지역 퇴적물 내 PAHs는 27-360 ng g⁻¹ dry mass (dm) (평균 120 ng g⁻¹ dm), APs는 검출한계미만-730 ng g⁻¹ dm (평균 120 ng g⁻¹ dm), SOs는 36-270 ng g⁻¹ dm (평균 110 ng g⁻¹ dm), 신규 PAHs는 53-300 ng g⁻¹ dm (평균 140 ng g⁻¹ dm)의 농도로 나타났다. H4IIE-luc 세포주를 이용하여 측정된 잠재적 AhR 결합능은 30-230% BaP_{max} (평균 120% BaP_{max})로 나타났다. 분석대상 AhR 활성 화합물은 총 발현된 생물 검정 결과의 0.6-362% (평균 40%)를 설명하여, 퇴적물 내 미지 AhR 활성 화합물들이 존재함을 시사하였다. 기존 PAHs의 기여도는 0.1-47% (평균 7.7%), SOs는 0.01-2.8% (평균 0.5%), 그리고 신규 PAHs는 0.7-315% (평균 32%)를 보여 신규 PAHs의 기여도가 상대적으로 큰 것으로 확인되었다. 퇴적물 내 PAHs는 코크스 오븐, 석탄연소, 그리고 이동수단에서 주로 기원한 것으로 추정되었고, SOs와 APs는 하수처리장과 같은 점오염원으로부터 기인하는 것으로 보였다. 주성분 분석 결과 하수처리장과 도시지역 토지 이용 그룹에서 상대적으로 높은 농도의 PTSs가 나타나 이들이 연구 지역 내 주요 오염원일 가능성을 확인하였다. 본 연구결과는 한국 도심지역 강 퇴적물에서 PTSs 분포와 기원, 잠재적 독성과 독성물질의 기여도에 대한 기본적인 정보를 제공한다는 점에서 의의를 가진다.

Abstract – Geumho River is a major tributary of Nakdong River and is affected by the effluent of the wastewater treatment plants and surrounding urban and industrial areas. In this study, we investigated distributions of persistent toxic substances (PTSs) and evaluated potential aryl hydrocarbon receptor (AhR)-mediated activities in sed-

†Corresponding author: hongseongjin@cnu.ac.kr

iments from inland creeks ($n = 7$), Geumho River ($n = 13$), and Nakdong River ($n = 3$). Target PTSs included 15 traditional polycyclic aromatic hydrocarbons (t-PAHs), 7 alkylphenols (APs), 10 styrene oligomers (SOs), and 20 emerging PAHs (e-PAHs). Concentrations of sedimentary t-PAHs ranged from 27 to 360 ng g⁻¹ dry mass (dm) (mean = 120 ng g⁻¹ dm), APs ranged from below detection limit to 730 ng g⁻¹ dm (mean = 120 ng g⁻¹ dm), SOs ranged from 36 to 270 ng g⁻¹ dm (mean = 110 ng g⁻¹ dm), and e-PAHs ranged from 53 to 300 ng g⁻¹ dm (mean = 140 ng g⁻¹ dm). Significant AhR-mediated potencies were detected in organic extracts of sediments ranging from 30 to 230% BaP_{max} (mean = 120% BaP_{max}) in the H4IIE-*luc* bioassay. The targeted AhR-active chemicals partially explained the total AhR-mediated potencies in sediments, ranging from 0.6 to 362% (mean = 40%), indicating that unknown AhR agonists widely distributed in sediments in the study area. Contributions of t-PAHs, SOs, and e-PAHs to the total AhR-mediated potencies in sediments were 7.7%, 0.5%, and 32%, respectively (on average). Results for EPA PMF model indicated that PAHs in the sediments were mainly originated from coke oven, coal combustion, and vehicles. In some sites, fresh APs and SOs seemed to be introduced from point sources such as WWTP. Results for principal component analysis (PCA) revealed that the relatively great concentrations of PTSs were found in WWTP area and urban area. Overall, the present study provides baseline information on distributions and sources of PTSs and potential toxicity in river sediments of the urban areas in South Korea.

Keywords: PAHs(다환방향족탄화수소), styrene oligomers(스티렌올리고머), alkylphenols(알킬페놀), aryl hydrocarbon receptor(아릴탄화수소수용체), sediment(퇴적물), bioassay(생물검정)

1. 서 론

잔류성독성물질(persistent toxic substances, PTSs)은 산업생산 공정이나 폐기물 소각과정과 같은 오염원으로부터 발생하고 다양한 경로를 통해 해양환경 내로 유입된다(Hong *et al.*[2012]). 해양 환경으로 유입된 PTSs는 생지화학적 과정을 거치며 퇴적물에 축적될 수 있으며, 수 생태계 내 부정적인 영향을 줄 수 있다(Kim *et al.*[2019]). 대표적인 PTSs에는 다환방향족탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs), 알킬페놀(alkylphenols, APs), 스티렌올리고머(styrene oligomers, SOs) 등이 있다. PAHs는 석탄의 불완전한 연소, 원유, 자동차 배출가스, 쓰레기 소각, 식품 조리, 금속 제련 등과 같은 다양한 기원으로부터 생성되어(Lin and Zhu[2004]; Moon *et al.*[2006]; Ghosh *et al.*[2015]), 대기 침적, 하수처리장 및 산업단지 폐수처리장 배출수 등의 경로를 통해 환경 내로 유입된다. 수 환경 내로 유입된 PAHs는 강한 소수성으로 인해 퇴적물에 축적될 수 있고, 수생 생물에 노출될 경우 유전독성과 발달독성과 같은 부정적인 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Neff[1979], [2002]). 따라서, 미국 환경보호청(United States Environmental Protection Agency, US EPA)에서는 PAHs를 우선관리 화학물질로 지정하였다(Kannan *et al.*[2005]; Gong *et al.*[2018]). APs는 공업 단지 및 가정용 세척제로 주로 이용된 비이온성 계면 활성제 기원 물질이다(White *et al.*[1994]). 노닐페놀(nonylphenols, NPs)과 옥틸페놀(octylphenols, OPs)을 포함하는 APs는 알킬페놀 에톡실레이트(APEOs)의 분해산물이며, 에스트로겐 활성을 나타내어 생물체내 내분비계 교란 영향을 보이는 것으로 알려져 있다(Giesy *et al.*[2002]; Soares *et al.*[2008]; Lee *et al.*[2017]). SOs는 스티렌다이머(styrene dimers, SDs)와 스티렌트라이머(styrene trimers, STs)를 포함하며, 240-300 °C의 온도에서 폴리스티렌 플라스틱의 열분해로 생성된다(Kwon *et al.*[2014]). SOs는 유전독성과 생식독성 등 수생생물에 부정적인 영향을 주는 것으로 알려져 있다(Ohyama *et*

al.[2001]; Tatarazake *et al.*[2002]). 기존 연구에서, SOs는 우리나라 연안 퇴적물에 넓게 분포하는 것으로 보고된 바 있다(Hong *et al.*[2016]; Yoon *et al.*[2017]; Cha *et al.*[2019]; Kim *et al.*[2019]).

아릴 탄화수소 수용체(aryl hydrocarbon receptor, AhR)는 광범위한 생물학적 및 독성학적 영향을 증대하는 리간드 활성의 전사인자이다(Giesy *et al.*[2002]; Mitchell and Elferink[2009]). AhR은 PAHs와 SOs 같은 화합물들과 결합할 수 있으며(Eichbaum *et al.*[2014]; Hong *et al.*[2016]; Xiao *et al.*[2017]), AhR 활성 화합물들이 유기체 세포 내로 들어오면 암유발, 유전독성, 발달독성 등을 일으킬 수 있다(Mimura and Fujii-Kariyama[2003]). H4IIE-*luc* 세포주를 이용한 *in vitro* 생물검정은 PAHs, SOs와 같은 잔류성독성물질에 의해 오염된 퇴적물 내 AhR 활성도를 검색할 수 있다(Cha *et al.*[2019]). 하지만, 알려져 있는 AhR 활성 화합물은 전체 발현된 AhR 결합능 중 일부분만을 설명하는 것으로 보고되고 있으며, 이는 환경 시료 내 미지 AhR 활성물질의 존재를 시사한다(Hong *et al.*[2016]; Lee *et al.*[2017]). 이전 연구에서 생물영향동정평가(effect-directed analysis, EDA) 기법을 이용하여 미지의 AhR 활성물질을 규명하였으며, 그 결과 그동안 많은 조사가 이루어지지 않은 PAHs (emerging PAHs, e-PAHs) 화합물들이 주요 원인물질로 나타난 바 있다(Cha *et al.*[2019]; Kim *et al.*[2019]). 하지만 e-PAHs의 퇴적물 내 분포와 AhR 결합능 기여도에 대한 연구는 아직 미흡한 실정이다.

PTSs 오염은 토지이용도에 따라 서로 다른 경향을 보이며, 도시 및 공업지역, 농업지역, 하수처리장 배출구 인근지역과 같이 다양한 오염원의 영향을 받는 지역은 매우 복잡한 공간 분포를 보인다(Vaccaro *et al.*[2007]). 산업, 공업단지와 도시지역이 발달한 지역은 PTSs 오염의 우려가 매우 높고 주변 환경 및 오염시설로부터 유입되는 다양한 물질들로 인해 화학적 평가 방법만으로는 평가 및 관리가 제한적이다(Oh and Chung[2000]). 최근에는 지리정보시스템(geographic information system, GIS)을 이용하여 토지 이용도에 따른 오염물질의 분포 및 거동을 규명하는 연구가 활발히 진행중

이다(Yu *et al.*[2015]; Huang *et al.*[2017]). GIS mapping에서 연구 지역을 소유역으로 세분화하여 각각의 토지이용도를 분류할 수 있으며, 이 자료와 PTSs 농도를 비교하면, 오염물질의 잠재적인 기원, 분포 및 거동을 짐작할 수 있다. 이전 연구에서, 호주 브리즈번 강 퇴적물 내 PAHs 분포와 변동성에 토지 이용도가 가장 큰 영향을 미치는 요인이라는 것을 밝힌 바 있다(Liu *et al.*[2017]). 또한, 표층수, 호수, 습지와 같은 다양한 환경 매질 내 PAHs 분포는 인구 밀집도 및 토지 이용도와 밀접하게 연관되어 있다는 보고가 있었다(Huang *et al.*[2017]).

금호강은 대구지역을 관통하여 낙동강으로 유입되는 주요 지류로서 유로 연장 118.4 km와 유역면적 2,053.3 km²을 가진다(Bae *et al.*[2001]). 대구는 1970년대부터 산업화 및 도시화 과정을 거치면서 대규모의 산업단지과 도시지역이 형성됨에 따라 환경부하가 급격히 증가하였다(Park[2003]). 1991년부터 2000년도까지, 낙동강의 수질은 금호강의 합류로 연평균 생물학적 산소 요구량(biological oxygen demand, BOD)농도가 수질등급 III급수를 초과하였다(Park[2003]). 이에 따라 정부는 금호강 유역의 수질개선을 위해 하수종말처리시설 투자와 유역환경정보 구축을 통한 수질분석과 같은 노력을 기울이고 있다(Bae *et al.*[2001]). 최근 조사된 연구에서는 금호강 수질 내 BOD 농도는 감소한 추세를 보이는 것으로 보고되었지만, 점오염원으로부터 유입되는 난분해성 유기물의 영향으로 화학적산소요구량(chemical oxygen demand, COD)은 6.0 mg/L 이상으로 나타났다(Jung *et al.*[2015]). 현재까지 금호강의 수질 및 중금속 오염 연구는 활발히 수행되었지만(Lee and Choi[1986]; Kwon[1994]; Bae *et al.*[2001]), 퇴적물 내 PTSs의 분포와 잠재적

독성에 대한 연구는 극히 드물다.

본 연구에서는 금호강 유입 하천, 본류 및 낙동강 합류지역 퇴적물 내 1) PTSs의 분포 및 조성을 파악하고, 2) 잠재적 AhR 활성을 평가하며, 3) PTSs의 기원을 추정하고, 4) GIS 및 통계분석을 이용하여 토지이용도와 유해물질 분포의 관계를 파악하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 시료채취 및 전처리

2018년 6월 금호강 유입 하천 7개 정점, 금호강 본류 13개 정점, 낙동강 합류지역 3개 정점에서 표층퇴적물을 채취하였다(Fig. 1). 채취한 퇴적물 시료는 유리병에 넣어 아이스박스에 보관하였고, 실험실로 운반한 후 분석 전까지 -20°C에 냉동보관 하였다. 퇴적물은 동결건조 후 1 mm 체로 체질한 후 균질화 한 뒤 사용하였다. 40 g의 퇴적물을 원통형 유리섬유 여과지에 옮긴 후 350 mL 디클로로메탄(DCM)으로 16시간 동안 속실텐 추출하였다. 유기추출액은 황을 제거하기 위해, 활성화된 구리를 넣어 약 1 시간 동안 반응시켰고, 회전증발기와 질소 농축기를 이용하여 최종 4 mL로 농축하였다. 유기추출액은 화학분석과 생물검정을 위해 2 mL씩 나누었고, 생물검정을 위한 유기추출액은 디메틸설폭사이드(DMSO) 용매로 치환하였다.

2.2 PTSs 분석

분석대상 PTSs의 정보는 Table 1에 자세히 나타내었다. 기존 PAHs (t-PAHs) 15종은 ChemService (West Chester, PA)에서, APs 7

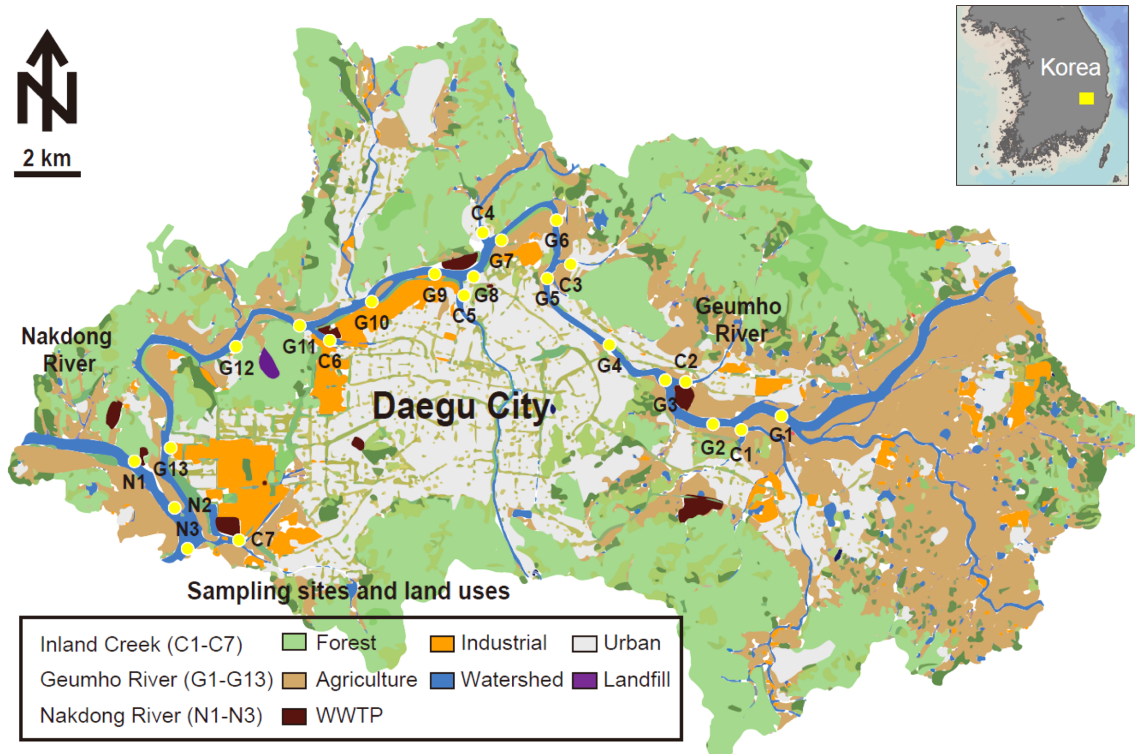


Fig. 1. Map showing the sampling sites in this study.

Table 1. Retention times, target ions, and confirmation ions of t-PAHs, APs, SOs, and e-PAHs in the GC/MSD analysis

Compounds	Abb. ^a	MW. ^b	RT. ^c (min.)	Target ion (m/z)	Confirmation ion (m/z)
t-PAHs					
Acenaphthylene	Acl	152	17.36	152	151, 150
Acenaphthene	Ace	154	18.06	153	154, 152
Fluorene	Flu	166	20.07	166	165, 167
Phenanthrene	Phe	178	23.68	178	176, 179
Anthracene	Ant	178	23.85	178	176, 179
Fluoranthene	Fl	202	28.33	202	200, 101
Pyrene	Py	202	29.14	202	200, 101
Benz[<i>a</i>]anthracene	BaA	228	33.87	228	226, 229
Chrysene	Chr	228	34.01	228	226, 229
Benzo[<i>b</i>]fluoranthene	BbF	252	37.85	252	253, 250
Benzo[<i>k</i>]fluoranthene	BkF	252	37.94	252	253, 251
Benzo[<i>a</i>]pyrene	BaP	252	38.90	252	253, 126
Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrene	IcdP	276	42.33	276	138, 137
Benzo[<i>ghi</i>]perylene	BghiP	276	42.46	276	138, 137
Dibenz[<i>ah</i>]anthracene	DbahA	278	43.10	278	276, 279
APs					
4- <i>tert</i> -Octylphenol	OP	206	14.82	207	221, 193
Nonylphenols (isomer mix)	NPs	220	15.35-15.72	207	221, 193
4- <i>tert</i> -Octylphenol monoethoxylate	OP1EO	250	16.60	251	265, 207
Nonylphenol monoethoxylates (isomer mix)	NP1EOs	264	17.04-17.34	251	265, 207
Bisphenol A	BPA	228	17.79	357	372
4- <i>tert</i> -Octylphenol diethoxylate	OP2EO	294	17.93	295	309, 351
Nonylphenol diethoxylates (isomer mix)	NP2EOs	308	18.24-18.58	295	309, 351
SOs					
1,3-Diphenylpropane	SD1	196	21.10	92	196, 105
<i>cis</i> -1,2-Diphenylcyclobutane	SD2	208	21.92	104	208, 78
2,4-Diphenyl-1-butene	SD3	208	22.35	91	208, 104
<i>trans</i> -1,2-Diphenylcyclobutane	SD4	208	22.93	104	208, 78
2,4,6-Triphenyl-1-hexene	ST1	312	33.52	91	117, 194
1e-Phenyl-4e-(1-phenylethyl)-tetralin	ST2	312	34.76	91	129, 207
1a-Phenyl-4e-(1-phenylethyl)-tetralin	ST3	312	34.93	91	129, 207
1a-Phenyl-4a-(1-phenylethyl)-tetralin	ST4	312	35.06	91	129, 207
1e-Phenyl-4a-(1-phenylethyl)-tetralin	ST5	312	35.19	91	129, 207
1,3,5-Triphenylcyclohexane (isomer mix)	ST6	312	36.87 37.33	91 91	104, 130 117, 104
e-PAHs					
3-Methylphenanthrene	3MP	192	25.79	192	191, 89
2-Methylphenanthrene	2MP	192	25.89	192	191, 89
2-Methylanthracene	2MA	192	26.04	192	191, 189
9-Ethylphenanthrene	9EP	206	27.59	191	206, 189
1,6-Dimethylphenanthrene	16DMP	206	28.13	206	191, 189
1,2-Dimethylphenanthrene	12DMP	206	28.89	206	191, 189
Benzo[<i>b</i>]naphtho[2,3- <i>d</i>]furan	BBNF	218	29.88	218	189, 219
11H-Benzo[<i>a</i>]fluorene	11BaF	216	30.20	216	215, 213
11H-Benzo[<i>b</i>]fluorene	11BbF	216	30.99	216	215, 213
1-Methylpyrene	1MP	216	31.12	216	215, 189
Benzo[<i>b</i>]naphtho[2,1- <i>d</i>]thiophene	BBNT	234	33.09	234	235, 232
Cyclopenta[<i>cd</i>]pyrene	CcdP	226	33.53	226	259, 260
Benzo[<i>b</i>]anthracene	BbA	228	34.56	228	226, 229
3-Methylchrysene	3MC	242	35.71	242	241, 293
4,5-Methanochrysene	4,5MC	234	35.76	240	239, 241
5-Methylbenz[<i>a</i>]anthracene	5MBA	242	35.99	242	241, 239
1,12-Dimethylbenzo[<i>c</i>]phenanthrene	BCP	256	36.10	256	241, 239
1-Methylchrysene	1MC	242	36.18	242	241, 293
Benzo[<i>j</i>]fluoranthene	BjF	252	38.03	252	253, 250
Benzo[<i>e</i>]pyrene	BeP	252	38.86	252	250, 253

^aAbbreviation.^bMolecular weight.^cRetention time.

중은 Sigma-Aldrich (Saint Louis, MO)에서 각각 구입하였다. SOs 10종은 각각 Wako Pure Chemical Ind. (Osaka, Japan)과 Hayashi Pure Chemical Ind. (Osaka, Japan)에서 구입하였다. 마지막으로 20종의 e-PAHs의 경우 11BbF, BBNT, BBNF, BeP, BCP, 2MA, 5MBA, BjF, 9EP, 1MC, 3MC, 3MP, BbA, 1MP는 Sigma-Aldrich에서, 2MP, 16DMP, 4,5MC는 Santa Cruz Biotechnology (Santa Cruz, CA)에서, 12DMP는 AHH chemical Co., LTD (ChangZhou, China), CcdP는 Accustandard (New Haven, CT)에서 각각 구입하였다.

PTSs의 정량분석은 이전 연구와 동일하게 진행하였다(Hong *et al.*[2016]; Lee *et al.*[2017]; Cha *et al.*[2019]; Kim *et al.*[2019]). 가스크로마토그래피 질량분석기(7890B GC & 5977B MSD, Agilent Technologies, Santa Clara, CA)를 이용하여 수행하였으며, HP-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm film) 컬럼을 이용하였다. t-PAHs, APs, SOs, e-PAHs는 SIM (selected ion monitoring)모드를 이용하여 정량 분석하였다. 방법검출한계는 PAHs, SOs, APs에서 각각 0.03-0.81 ng g⁻¹, 0.11-0.89 ng g⁻¹, 그리고 0.08-3.7 ng g⁻¹의 범위를 보였다. 본 연구와 같은 방법으로 수행된 우리의 이전연구에서 PAHs 및 SOs의 회수율은 83-102%, APs의 회수율은 77%로 나타나 전반적으로 만족할만한 수준이었다(Lee *et al.*[2017]).

2.3 생물검정

퇴적물 내 AhR 결합능은 유전자 재조합 세포주인 H4IIE-*luc*을 이용하여 측정하였다. 세포 배양 플레이트에서 트립신을 이용하여 세포를 분리한 후 7.0 × 10⁴ cells mL⁻¹의 농도로 96-well 플레이트에 250 μL씩 세포를 분주하였다. 플레이트에 분주된 세포는 배양기에서 37°C에서 5%의 CO₂ 농도로 24시간 동안 배양 후 대조구와 시료를 노출하였다. 대조구로는 BaP를 양성대조군, 0.1% DMSO를 용매대조군, 배양액을 음성대조군으로 설정하였다. BaP의 첫 번째 농도는 50 nM (=100% BaP_{max})로 설정하였고 이것을 3배씩 희석하여 총 여섯 개의 농도로 노출시켰다. 루시퍼라아제 발광은 4 시간 노출 후 Victor X3 멀티-라벨 플레이트 리더기(PerkinElmer, Waltham, MA)를 이용하여 측정하였다. 생물검정 결과는 BaP 최대반응의 백분율로 전환하여 나타내었고, AhR 활성은 BaP 등가 농도(ng BaP-EQ g⁻¹ dm)로 계산하였다. 퇴적물 내 AhR 활성 화합물의 BEQs(화학 분석 기반 BaP 등가 농도)는 측정된 화합물의 농도와 이전 연구에서 계산된 개별 상대독성치(relative potency) 값을 곱하여 계산되었다(Hong *et al.*[2016]; Cha *et al.*[2019]; Kim *et al.*[2019]).

2.4 토지 이용도 확인

금호강 유역의 각 소유역은 환경부에서 제공하는 물 환경 정보 시스템(<http://water.nier.go.kr/>)의 구분 기준으로 나누어 설정하였고, 각 소유역 내 토지이용형태는 국토교통부 제공의 국가공간정보포털(<http://www.nsdi.go.kr/>)의 GIS 자료를 이용하여 확인하였다. 연구 지역의 소유역 및 토지이용도 구분은 ArcGIS 10.2 프로그램을 이용하여 수행하였고, 금호강 유역의 토지이용도는 크게 산림지, 농경지, 도심지, 공업단지, 하수처리장, 쓰레기 매립지로 구분 지어

표기하였다(Fig. 1).

2.5 PMF 모델링

PMF모델은 최근 유해물질의 기원 추적에서 활발하게 사용되고 있는 인자분석의 한 종류이다(Paatero and Tapper[1993]). PMF 모델은 인자분석 후 계산된 음의 값을 수학적 알고리즘을 이용하여 양의 값이 발생하도록 계산하고, 각 자료의 최소 제곱값이 되게 만들며, 식은 (1)과 같다(Moon *et al.*[2008]).

$$X = GF + E \tag{1}$$

행렬 *X*는 m × n의 식으로 계산되며 여기서 m은 시료 수, n은 분석 화학물질의 수를 의미한다. 행렬 *X*는 시료에 대한 오염원의 기여도를 나타내는 *G*와 오염원 분류표를 의미하는 *F*를 곱한 후에 잔차행렬 *E*를 더하여 계산하며, 식은 (2)와 같다.

$$E_{ij} = X_{ij} - \sum_{k=1}^p G_{ik}F_{jk} \tag{2}$$

*X_{ij}*는 샘플 *i*에서 *j* PAH 화합물의 농도이고, *p*는 factor의 개수이다 (*p*=3). *G_{ik}*는 샘플 *i*에서 factor *k*의 상대적인 기여도를 나타내고, *F_{jk}*는 factor *k*에서 *j* PAH 화합물의 농도이다. *E_{ij}*는 샘플 *i*에서 *j* PAH 화합물에 대한 PMF 모델의 편차로 나타낸다. PMF 모델은 식 (3)을 이용하여 각 측정자료의 불확도를 기반으로 한 인자수를 결정한다.

$$Q(E) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (e_{ij}/\sigma_{ij})^2 \tag{3}$$

Σ_{ij} 는 샘플 *i*에서 *j* PAH 화합물의 불확도이고 *n*은 샘플의 수, 그리고 *m*은 PAH 화합물의 수이다.

2.6 통계 분석

연구지역의 토지 이용도와 PTSs농도 분포와의 관계를 확인하기 위해 SPSS24.0 (SPSS Inc., Chicago, IL)을 이용하여 주성분분석(principle component analysis; PCA)을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 퇴적물 내 t-PAHs 및 APs 분포

본 연구지역 퇴적물 내 t-PAHs 농도는 하수처리장 인근 지역(C2, C6, G3, G8, G11)에서 170-360 ng g⁻¹ dm (평균 260 ng g⁻¹ dm), 도시지역(C5, C7, G4, G5)에서 42-280 ng g⁻¹ dm (140 ng g⁻¹ dm), 그 외 지역에서 27-230 ng g⁻¹ dm (71 ng g⁻¹ dm)으로 나타났다(Fig. 2a). 퇴적물 내 t-PAHs 농도는 하수처리장 지역이 다른 정점에 비해 상대적으로 높은 농도를 보였다. 평균적으로 15 PAHs 중 BbF가 가장 높은 농도(53 ng g⁻¹ dm)를 보였고, BkF (23 ng g⁻¹ dm), BaP (7.4 ng g⁻¹ dm), BghiP (5.9 ng g⁻¹ dm) 순으로 검출되었다. 모든 정점에서 4개 이상의 고리를 갖는 고분자 PAHs (Fl, Py, BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, DbahA, IcdP, BghiP)가 전체 PAHs 중 84.2%를 차지하여, 세 개의 고리를 갖는 저분자 PAHs (Ace, Flu, Phe, Ant)에 비해 5배 이상 높게 존재하는 것으로 확인되었다. 즉, 연구지역은 가솔린과

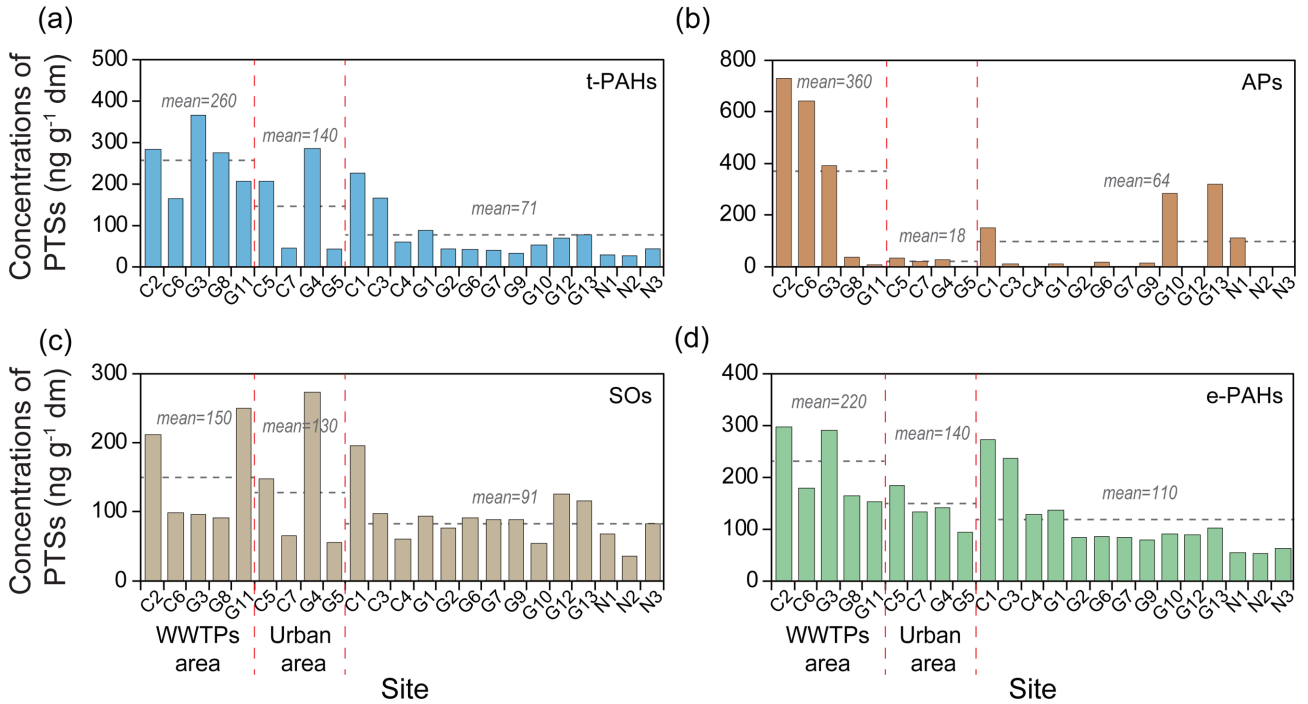


Fig. 2. Distributions of (a) traditional PAHs, (b) alkylphenols, (c) styrene oligomers, and (d) emerging PAHs in sediments of Geumho River.

디젤의 연소로부터 생성되는 고분자 PAHs가 나무, 석탄의 연소로부터 생성되는 저분자 PAHs보다 더 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다(Rogge *et al.*[1993]; Li and Duan[2015]).

국내 강 퇴적물에서 보고된 PAHs 농도는 2.9-780 ng g⁻¹ dm의 범위이며, 공업화 및 도시화 지역에서 상대적으로 높은 농도가 보고되었다(Lee *et al.*[2018]; Kim[2019]). 금호강 퇴적물 내 PAHs 농도는 영산강(2.5-3.8 ng g⁻¹ dm, 평균 3.2 ng g⁻¹ dm)보다 높은 수준이었고, 주거지역, 공업지역, 상업지역이 밀집 되어있는 수영강(18-780 ng g⁻¹ dm, 평균 310 ng g⁻¹ dm)보다는 낮은 농도로 검출되었다. 본 연구에서 검출된 PAHs 농도는 캐나다 환경부의 수질관리위원회(Canadian Council Ministers of the Environment, CCME)에서 제시한 퇴적물 기준인 ISQG 및 PEL (CCME[2002])과 미국의 국립해양대기국(National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA)의 총 PAHs 퇴적물 가이드라인인 ERL 및 ERM (Long *et al.*[1995])을 초과하지 않은 것으로 확인되었다. 따라서, 금호강 지역은 PAHs로 인한 생태위해성은 크지 않을 것으로 보인다.

퇴적물 내 APs의 농도는 하수처리장 인근 정점에서 3.5-730 ng g⁻¹ dry mass (dm) (360 ng g⁻¹ dm), 도시지역 정점에서 3.0-30 ng g⁻¹ dm (18 ng g⁻¹ dm), 그 외 지역에서 N.D-320 ng g⁻¹ dm (64 ng g⁻¹ dm)로 하수처리장 지역에서 상대적으로 높은 농도를 보였다(Fig. 2b). APs의 농도는 C2 정점 (730 ng g⁻¹ dm)에서 가장 높았고 C6 (640 ng g⁻¹ dm), G3 (390 ng g⁻¹ dm) 정점 순으로 하수처리장 지역에서 상대적으로 높게 나타났다. APs는 잘 알려진 하수기원 유기물의 지시자로 배출구 인근 퇴적물에서 높은 농도가 보고된 바 있다(Loos *et al.*[2007]; Li *et al.*[2015]). G10과 G13 정점은 BPA 화합물의 농

도가 각각 170 ng g⁻¹ dm 와 125 ng g⁻¹ dm 로 검출되었고 하수처리장 배출수 이외에 다른 기원이 있는 것으로 추측된다. 국내 강 퇴적물 내 APs 농도는 한강에서 70-360 ng g⁻¹ dm (평균 170 ng g⁻¹ dm) 농도로 나타난 바 있다(Li *et al.*[2015]). 본 연구지역 퇴적물 내 APs 농도는 한강 퇴적물보다 낮은 수준을 보였고, CCME 환경기준인 ISQG 및 PEL (CCME[2002])을 초과하지 않아, PAHs와 마찬가지로 APs로 인한 생태위해성은 크지 않을 것으로 판단된다. 전반적으로, 본 연구에서 확인된 PAHs와 APs의 분포는 하수처리장의 영향을 받는 것으로 볼 수 있으며, 수환경으로 유입된 화합물들은 주로 인근지역 퇴적물에 축적되는 것으로 보인다.

3.2 퇴적물 내 SOs 및 신규 PAHs 분포

SOs는 금호강 모든 정점의 퇴적물에서 검출되었다(Fig. 2c). 금호강 퇴적물 내 SOs의 농도는 36-270 ng g⁻¹ dm의 범위를 보였고, 평균 110 ng g⁻¹ dm 농도로 검출되었다. SOs 농도는 하수처리장 지역에서 91-250 ng g⁻¹ dm (150 ng g⁻¹ dm), 도시지역에서 55-270 ng g⁻¹ dm (130 ng g⁻¹ dm), 그 외 지역에서 36-200 ng g⁻¹ dm (91 ng g⁻¹ dm) 농도로 확인되었다. 도시지역인 G4 정점(270 ng g⁻¹ dm)에서 가장 높은 농도가 검출되었고, 하수처리장 지역의 G11 정점(250 ng g⁻¹ dm), C2 정점(210 ng g⁻¹ dm) 순으로 높았다. 본 연구지역 퇴적물 내 SOs는 하수처리장 인근 지역과 도시지역에서 유사한 농도 수준으로 확인되었다. SOs는 폴리스티렌 플라스틱의 분해로 생성되는 것으로 알려져 있으며, 그것의 광범위한 이용도 때문에 하수처리장, 도시지역뿐만 아니라 연구지역 내 모든 정점에 넓게 분포하는 것으로 보인다. 전체 정점에서, 총 SOs 중 SD3 (38 ng g⁻¹ dm), ST1,

(28 ng g⁻¹ dm), 그리고 SD2 (15 ng g⁻¹ dm)가 가장 많이 분포하였다. 금호강 퇴적물 내 평균 SOs 농도는 이전 영산강(4.4-6.9 ng g⁻¹ dm, 5.7 ng g⁻¹ dm)에서 보고되었던 농도에 비해 상대적으로 높은 농도를 보였다(Kim[2019]).

울산만과 시화호 공업단지 퇴적물에서 새롭게 확인된 e-PAHs는 금호강 퇴적물에서도 모든 정점에서 검출되었으며(Cha *et al.*[2019]; Kim *et al.*[2019]), 농도는 53-300 ng g⁻¹ dm (140 ng g⁻¹ dm)의 범위를 보였다(Fig. 2d). e-PAHs 중에서 B₁F (20 ng g⁻¹ dm)가 가장 높은 농도로 나타났으며, 뒤이어 BeP (17 ng g⁻¹ dm), 11 BbF (12 ng g⁻¹ dm) 순으로 확인되었다. 토지이용도에 따라 하수처리장 지역에서 평균 220 ng g⁻¹ dm, 도시지역에서 평균 140 ng g⁻¹ dm, 그 외 지역에서 평균 110 ng g⁻¹ dm 농도로 검출되었다. e-PAHs는 하수처리장 지역과 도시지역에서 상대적으로 높은 농도를 보였다. 이는 새롭게 확인된 PAHs가 금호강 내 하수처리장, 도시지역으로부터 유입될 수 있음을 시사한다. BBNT, 5MBA, 11BaF, 4,5MC는 담배연기로부터 유래되는 것으로 알려져 있다(Snook *et al.*[1978]; Karcher *et al.*[1988]; Agarwal *et al.*[1999]; Kumar and Kim[2000]). 11BbF와 B₁F는 화석 연료 배출로 인해 생성되고(Koganti *et al.*[2000]; Wang *et al.*[2003]), BbA는 공업단지에서 OFETs와 OLEDs의 필름으로 사용되고 있으며(Takahashi *et al.*[2007]), 1MC와 3MC는 목재의 연소로 인해 생성되는 것으로 보고되었다(Hedberg *et al.*[2002]). 신규 PAHs는 기존 PAHs와 유사하게 하수처리장 지역에서 높은 농도를 보였다. 따라서, 신규 PAHs가 기존 PAHs와 유사한 오염원 및 환경 내 거동을 보이는 것으로 추측할 수 있다.

3.3 퇴적물 내 AhR 활성 평가

연구지역 퇴적물 내 AhR 활성은 하수처리장 지역에서 120-230% BaP_{max} (평균 150% BaP_{max}), 도시지역에서 120-150% BaP_{max} (평균 130% BaP_{max}), 그 외에 정점에서는 30-220% BaP_{max} (평균 110% BaP_{max})의 값을 나타내었다(Fig. 3a). 평균적으로, AhR 활성은 대부분의 정점에서 100% 이상의 BaP_{max} 값을 보여, 본 연구지역 퇴적물은 PAHs와 같은 화합물들로 심각하게 오염되어 있는 것으로 판단된다. 본 연

구에서 분석된 AhR 활성 화합물의 기여도를 확인하기 위해, BaP 등가 농도와 BEQ 농도를 비교하였다(Cha *et al.*[2019]; Kim *et al.*[2019]). 퇴적물 내 BaP 등가 농도는 하수처리장 지역에서 760-58,000 ng BaP-EQ g⁻¹ dm (평균 22,000 ng BaP-EQ g⁻¹ dm), 도시지역에서 2,600-6,200 ng BaP-EQ g⁻¹ dm (평균 4,200 ng BaP-EQ g⁻¹ dm), 그 외에 지역에서 27-36,000 ng BaP-EQ g⁻¹ dm (평균 500 ng BaP-EQ g⁻¹ dm) 농도를 보였다. BEQs 농도는 하수처리장 지역에서 260-410 ng BaP-EQ g⁻¹ dm (평균 330 ng BaP-EQ g⁻¹ dm), 도시지역에서 160-340 ng BaP-EQ g⁻¹ dm (평균 260 ng BaP-EQ g⁻¹ dm), 그 외에 지역에서 98-430 ng BaP-EQ g⁻¹ dm (평균 170 ng BaP-EQ g⁻¹ dm) 농도로 확인되었다. 특히, 하수처리장 지역에서 퇴적물 내 BaP 등가 농도와 BEQ 농도가 상대적으로 높은 것으로 확인되었다. 분석대상 AhR 활성물질로 인한 전체 독성 설명력은 하수처리장 지역에서 0.7-30% (평균 10%), 도시지역에서 4.8-12% (평균 7.4%), 그 외에 지역에서 0.6-362% (평균 61%)를 보였다(Fig. 3b). N₂ (362%)와 N₃ (121%)정점을 제외하고 설명력은 매우 낮았다. 전체 독성 설명력 중 t-PAHs는 0.1-47% (평균 7.7%), SOs는 0.01-2.8% (평균 0.5%), 마지막으로 e-PAHs는 0.7-315% (평균 32%)를 보였다. 알려져 있는 AhR 활성 화합물들 중 신규 PAHs의 기여도가 가장 높았다. 설명력이 100%를 초과하는 경우는 환경시료가 가지고 있는 복잡성에 의한 혼합독성 영향 때문으로 보인다(Cha *et al.*[2019]). e-PAHs의 상대적 기여도가 큼에도 불구하고 전체 독성 설명력은 크지 않아, 금호강 퇴적물 내에는 알려지지 않은 AhR 활성 화합물들이 크게 존재하는 것으로 판단할 수 있었다. 향후, 금호강 퇴적물 내 미지 독성물질을 확인하기 위한 추가적인 연구가 필요하다.

3.4 유해물질 기원 분석

PMF 모델 적용 결과 본 연구지역 퇴적물 내 PAHs는 코크스 오븐, 석탄연소, 이동수단 기원으로 추정할 수 있다(Fig. 4a). Factor 1은 BbF (79%), Phe (75%), Flu (69%), Ace (67%), Py (46%)가 우세하여 주요 기원이 코크스 오븐에 의한 배출원과 연관되어 있는 것으로 판단되었다(Yang *et al.*[2013]). Factor 1(코크스 오븐 기원)의

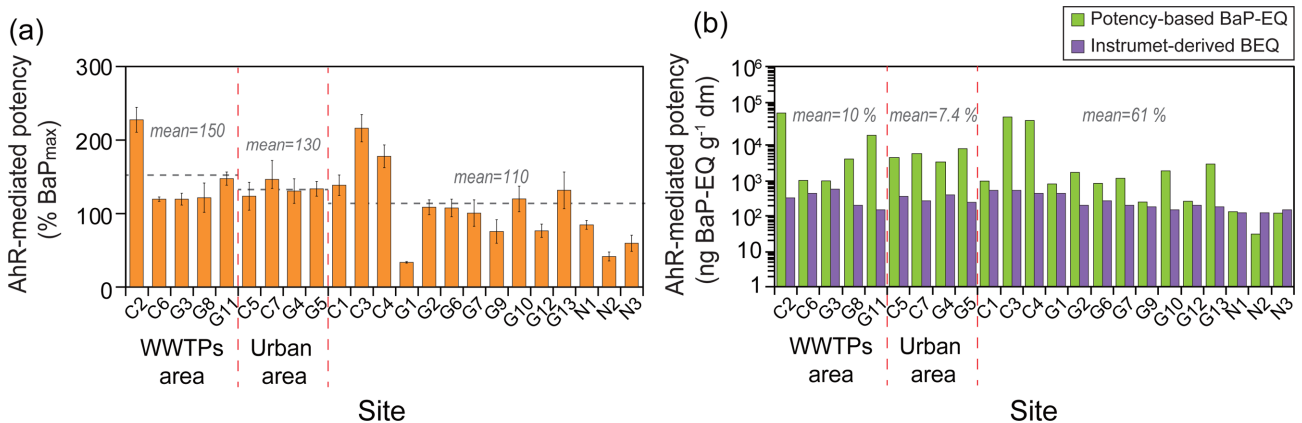


Fig. 3. (a) Distributions of AhR-mediated potencies and (b) comparisons between instrument-derived BEQs and bioassay-derived BaP-EQs (Mean values of contributions of known AhR agonists to total induced AhR-mediated potencies were shown) in sediments of Geumho River.

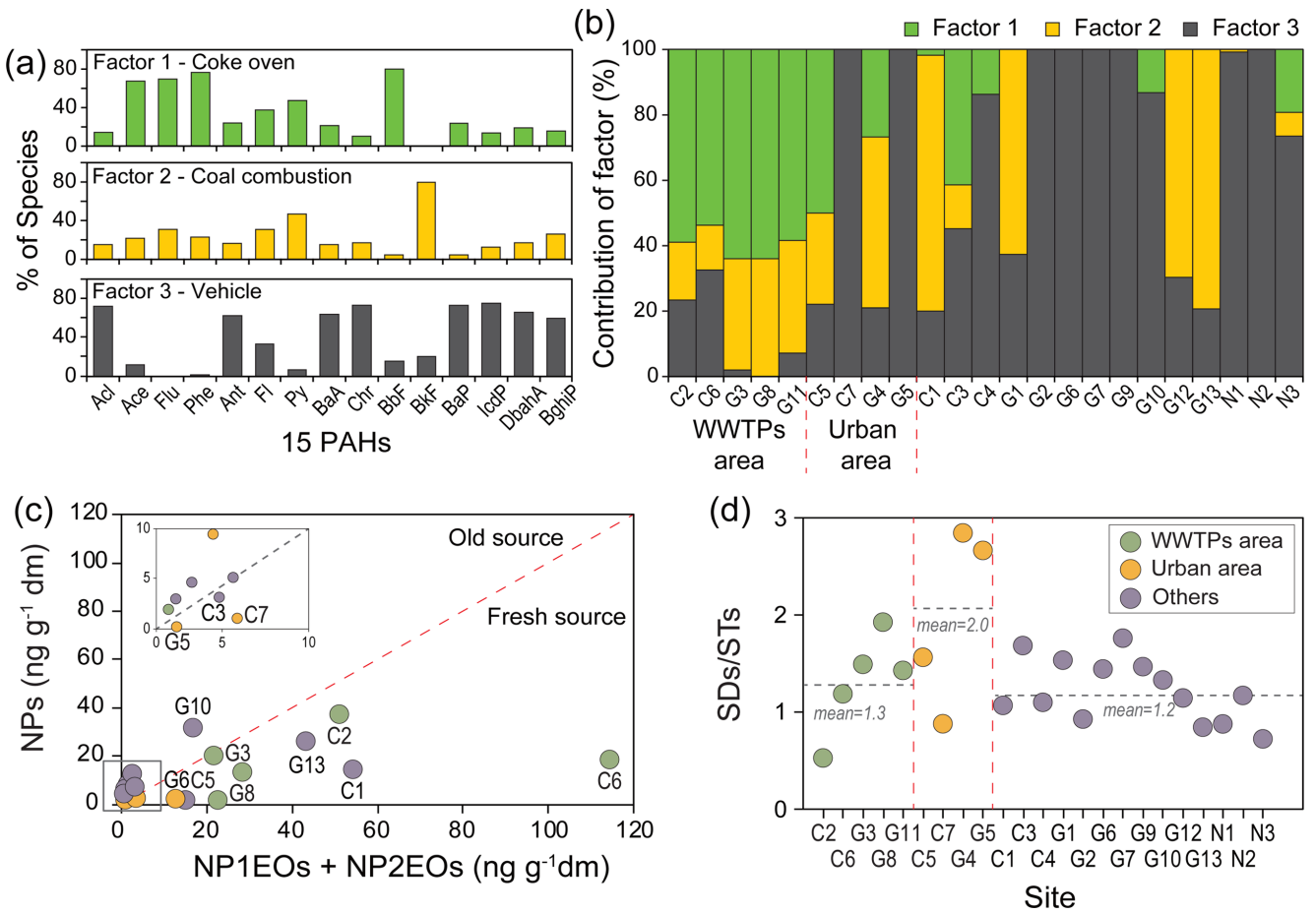


Fig. 4. (a) Factor profiles and (b) relative contributions of factors resulting from the PMF model for predicting potential sources of PAHs in sediments of Geumho River. Diagnostic ratios of (c) alkylphenols and (d) styrene oligomers for identifications of fresh sources inputs.

기여도는 하수처리장 지역에서 54-64% (평균 60%), 도시지역에서 0-50% (평균 19%), 그 외 지역에서 0-41% (평균 6%)로 확인되었다(Fig. 4b). Factor 2는 BkF (80%)와 Py (47%)가 주성분으로 확인되었고 이는 석탄 연소에 의한 기원으로 여겨진다(Ravindra *et al.*[2008]). Factor 2(석탄연소 기원)의 기여도는 하수처리장 지역에서 14-36% (평균 27%), 도시지역에서 0-52% (평균 20%), 그리고 그 외에 지역에서 0-79% (평균 22%)로 나타났다. 마지막으로 factor 3은 IcdP (75%), Chr (73%), BaP (72%), DbahA (66%), BaA (63%), Ant (62%), BghiP (60%)로 주로 고분자 PAHs를 포함하였다. 이는 디젤과 가솔린을 사용하는 자동차와 같은 이동수단에 의한 배출로 알려져 있다(Nielsen[1996]). 퇴적물 내 factor 3의 기여도는 하수처리장 지역에서 0-33% (평균 13%), 도시지역에서 21-100% (평균 61%), 그리고 그 외에 지역에서 20-100% (평균 71%)로 확인되었다. 금호강 퇴적물 내 PMF factor의 기여도는 토지이용도에 따라 다른 분포를 보였다. 하수처리장 지역은 코크스 오븐 기원이 우세한 것으로 확인된 반면, 도시지역과 그 외의 정점에서는 이동수단에 의한 오염이 높은 기여도를 보였다. 이전 연구에서, 하수처리장 인근 지역은 코크스 연소에 의한 PAHs 오염이 보고되어 본 연구와 유사한 결과를 보였다(Qi *et al.*[2012]). 도시지역과 그 외 지역은 인

근 도로에서 운행하는 자동차 연료에 의한 영향을 주로 받았을 것으로 추측된다. 향후 대구 산업단지 내 코크스 오븐과 석탄연소로 인한 PAHs의 생성과 환경 내 유입에 대한 추가적인 연구가 필요하다. APs의 신규 유입을 평가하기 위해 NPs/nonylphenol ethoxylates (NPEOs) 비를 이용하였다(Fig. 4c). 본 연구에서 하수처리장 지역과 일부 도시지역의 퇴적물에서 NPEOs의 비율이 높았으며, 이는 fresh한 APs의 유입을 시사한다. SOs의 오염원 영향은 SDs와 STs의 비로 확인하였다(Fig. 4d). SDs는 퇴적물 내 STs가 분해된 후 생성되기 때문에 STs가 SDs에 비해 상대적으로 많이 분포하면(SDs/STs < 2) 점오염원으로부터 직접적으로 화합물의 영향을 받는 것으로 제한된 바 있다(Hong *et al.*[2016]). 본 연구지역에서는 G4, G5 정점을 제외하고 모든 정점에서 SDs/STs 비가 2 이하로 확인되었으며, 플라스틱 분해 산물은 대부분의 정점에서 유입되는 것으로 추정할 수 있다. 주성분 분석은 t-PAHs, APs, SOs, e-PAHs의 농도와 조성을 기반으로 분석하였다. 주성분 분석 결과 주성분 1(PC1)이 총 변량의 38%, 주성분 2(PC2)는 28%로 전체의 66%를 설명할 수 있는 것으로 나타났다(Fig. 5). 전체적으로 C2, G3, G8 정점과 C5, C7, C7, G4, G5, G11 정점이 묶이는 2 가지 그룹의 형태를 보였다. PC1에서는 두 그룹과 t-PAHs, APs, SOs, e-PAHs 모두 양의 방향을 형성

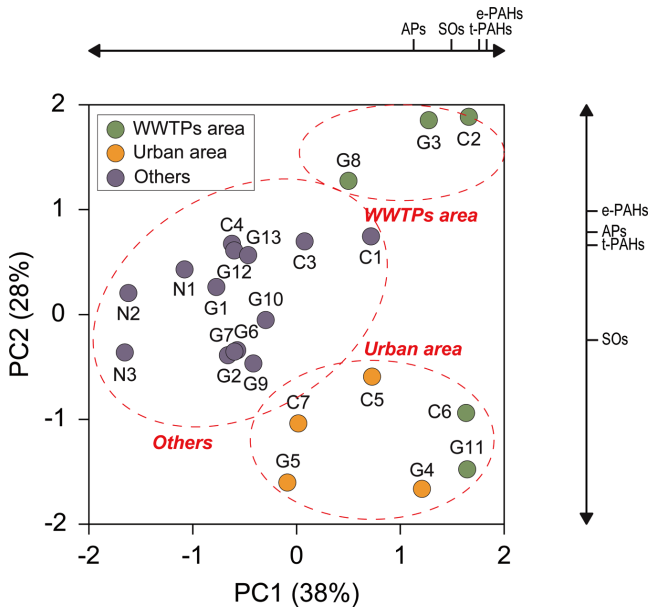


Fig. 5. Result for PCA using concentrations of PTSs in sediments of Geumho River.

하여 높은 상관성을 보였고, PC2에서는 C2, G3, G8 정점의 하수처리장 지역 그룹과 e-PAHs, Aps, t-PAHs와 같은 화합물들이 높은 상관성을 보였다. 이러한 결과는 대구지역의 하수처리장과 도시지역으로 토지 이용이 잔류성독성물질 분포에 영향을 주며, 특히 하수처리장의 영향이 가장 큰 것으로 추측할 수 있다. 하지만, 본 연구에서 PC1과 PC2의 설명력이 66%로 높지않아, 향후 이를 보완할 수 있는 추가적인 연구가 필요하다.

4. 결 론

본 연구에서는 금호강 유입 하천, 본류 및 낙동강 합류 지역 퇴적물 내 토지이용에 따른 PTSs의 분포와 잠재 독성과의 관계에 대해 조사하였다. 금호강 퇴적물 내 PTSs는 대부분 지역에서 검출되었으나, 환경기준과 비교해 보았을 때 생태계에 악영향을 미칠 수 있는 수준은 아니었다. 하수처리장 인근 지역과 도시지역이 상대적으로 높은 PTSs 농도를 보였고, 연소기원 PAHs와 신규 PAHs의 유입을 확인할 수 있었다. 하지만, 분석된 화합물의 퇴적물 내 AhR 활성도의 설명력은 평균 40%로 전반적으로 낮아, 기존에 알려지지 않은 AhR 활성 화합물들이 다수 존재하는 것으로 여겨진다. 육상에서 인간활동에 의해 주로 기인하는 잔류성독성물질은 오염원 인근지역 퇴적물 내 축적되고, 잠재적 독성을 나타낼 우려가 있다. 향후 오염원 별 배출되는 화합물의 관리 및 미지 독성 물질에 대한 추가적인 연구가 필요하다.

후 기

본 연구는 충남대학교 학술연구비의 지원을 받아 수행하였습니다.

References

- [1] Agarwal, R., Coffing, S.L., Baird, W.M., Harvey, R.G and Dipple, A., 1999, Metabolic activation of 4h-cyclopenta[def]chrysene in human mammary carcinoma MCF-7 cell cultures. *Chem. Rex. Toxicol.*, 12(5), 437-441.
- [2] Bae, Z.U., Lee, S.H. and Lee, S.H., 2001, A Survey of the Kumho River pollution, *Anal. Sci. Technol.*, 15(1), 54-66.
- [3] Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME), 2002. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life summary tables, CCME, Winnipeg, MB.
- [4] Cha, J., Hong, S., Kim, J., Lee, J., Yoon, S.J., Lee, S., Moon, H.B., Shin, K.H., Hur, J., Giesy, J.P. and Khim, J.S., 2019, Major AhR-active chemicals in sediments of Lake Sihwa, South Korea: application of effect-directed analysis combined with full-scan screening analysis, *Environ. Int.*, 133, 105199.
- [5] Eichbaum, K., Brinkmann, M., Buchinger, S., Reifferscheid, G., Hecker, M., Giesy, J.P., Engwall, M., van Bavel, B. and Hollert, H., 2014, In vitro bioassays for detecting dioxin-like activity - application potentials and limits of detection, a review, *Sci. Total Environ.*, 487, 37-48.
- [6] Ghosh, P., Gupta, A. and Thakur, I.S., 2015, Combined chemical and toxicological evaluation of leachate from municipal solid waste landfill sites of Delhi. India, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 22, 9148-9158.
- [7] Giesy, J.P., Hilscherova, K., Jones, P., Kannan, K. and Machala, M., 2002, Cell bioassays for detection of aryl hydrocarbon (AhR) and estrogen receptor (ER) mediated activity in environmental samples, *Mar. Pollut. Bull.*, 45, 3-16.
- [8] Gong, X., Xiao, L., Zhao, Z., Li, Q., Feng, F., Zhang, L. and Deng, Z., 2018, Spatial variation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from rivers in hilly regions of Southern China in the wet and dry seasons, *Ecotox. Environ. Safe.*, 156, 322-329.
- [9] Hedberg, E., Kristensson, A., Ohlsson, M., Johansson, C., Johansson, P.Å., Swietlicky, E., Vesely, V., Wideqvist, U. and Westerholm, R., 2002, Chemical and physical characterization of emissions from birch wood combustion in a wood stove, *Atmos. Environ.*, 36(30), 4823-4837.
- [10] Hong, S., Khim, J.S., Ryu, J., Park, J., Song, S.J., Kwon, B.O., Choi, K., Ji, K., Seo, J. and Lee, S., 2012, Two years after the Hebei Spirit oil spill: residual crude-derived hydrocarbons and potential AhR-mediated activities in coastal sediments, *Environ. Sci. Technol.*, 46, 1406-1414.
- [11] Hong, S., Lee, J., Lee, C., Yoon, S.J., Jeon, S., Kwon, B.O., Lee, J.H., Giesy, J.P. and Khim, J.S., 2016, Are styrene oligomers in coastal sediments of an industrial area aryl hydrocarbon-receptor agonists?, *Environ. Pollut.*, 213, 913-921.
- [12] Huang, Y., Liu, M., Wang, R., Khan, S.K., Gao, D. and Zhang, Y., 2017, Characterization and source apportionment of PAHs from a highly urbanized river sediments based on land use anal-

- ysis, *Chemosphere*, 184, 1334-1345.
- [13] Jung, K.Y., Ahn, J.M., Lee, K.L., Lee, J.J., Yu, J.J., Cheon, S.U., Kim, K.S. and Han, K.Y., 2015, Temporal and spatial analysis of non-biodegradable organic pollutants in the Geumho River system, *J. Environ. Sci. Int.*, 24(11), 1343-1362.
- [14] Kannan, K., Johnson-Restrepo, B., Yohn, S.S., Giesy, J.P. and Long, D.T., 2005, Spatial and temporal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Michigan Inland Lakes, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 4700-4706.
- [15] Karcher, W., Ellison, S., Ewald, M., Garrigues, P., Gevers, E. and Jacob, T., 1988, Spectral atlas of polycyclic aromatic compounds: Including data on physico-chemical properties, Occurrence and Biological Activity, Kluwer Academic Publishers.
- [16] Kim, S., 2019, Long-term changes of persistent toxic substances and potential toxicities in the sediments along the west coast of Korea, M.S. thesis, School of Earth and Environmental Science., Seoul National University., Seoul, Korea.
- [17] Kim, J., Hong, S., Cha, J., Lee, J., Kim, T., Lee, S., Moon, H.B., Shin, K.H., Hur, J., Lee, J.S., Giesy, J.P. and Khim, J.S., 2019, Newly identified AhR-active compounds in the sediments of an industrial area using effect-directed analysis, *Environ. Sci. Technol.*, 53, 10043-10052.
- [18] Koganti, A., Weyand, E.H., Rozett, K., Modi, N., Singh, R., Goldstein, L.S., Roy, T.A., Zhang, F.J. and Harvey, R.G., 2000, 7H-benzo[c]fluorene: a major DNA adduct-forming component of coal tar. *Carcinogenesis*, 21(8), 1601-1609.
- [19] Kumar, S. and Kim, Y.Y., 2000, An improved and regiospecific synthesis of trans-3, 4-dihydrodiol metabolite of benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophene, *J. Org. Chem.*, 65(12), 3883-3884.
- [20] Kwon, B.G., Saido, K., Koizumi, K., Sato, H., Ogawa, N., Chung, S.Y., Kusui, T., Kodera, Y., Kogure, K., 2014, Regional distribution of styrene analogues generated from polystyrene degradation along the coastlines of the North-East Pacific Ocean and Hawaii, *Environ. Pollut.*, 188, 45-49.
- [21] Kwon, O.O., 1994, Distribution of heavy metal contents in sediment of the lower Keumho River, *Kor. J. Env. Hlth. Soc.*, 20(4), 45-52.
- [22] Lee, B., Yoon, S., Pak, S., Lee, I.S. and Choi, M., 2018, Distribution and human risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in sediments and fish from Suyoung Estuary of Busan, Korea, *J. Kor. Soc. Environ. Anal.*, 21(4), 252-263.
- [23] Lee, J., Hong, S., Yoon, S.J., Kwon, B.O., Ryu, J., Giesy, J.P., Allam, A.A., Al-Khedhairy, A.A. and Khim, J.S., 2017, Long-term changes in distributions of dioxin-like and estrogenic compounds in sediments of Lake Sihwa, Korea: Revisited mass balance, *Chemosphere*, 181, 767-777.
- [24] Lee, J.J. and Choi, J., 1986, Investigation of heavy metal (Zn, Cu, Cd, Pb) contents in the effluents, soils and plants at Keumho Riverside, *Korean J. Environ. Agric.*, 5(1), 24-29.
- [25] Li, B., Cao, J., Xing, C., Wang, Z. and Cui, Z., 2015, Assessing estrogenic activity and reproductive toxicity of organic extracts in WWTP effluents, *Environ. Toxicol. Phar.*, 39, 942-952.
- [26] Li, Y. and Duan, X., 2015, Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of China Sea, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 22, 15432-15442.
- [27] Lin, D. and Zhu, L., 2004, Polycyclic aromatic hydrocarbons: pollution and source analysis of a black tea, *J. Agric. Food Chem.*, 52, 8268-8271.
- [28] Liu, A., Duodu, G.O., Mummullage, S. and Ayoko, G.A., 2017, Hierarchy of factors which influence polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) distribution in river sediments, *Environ. Pollut.*, 223, 81-89.
- [29] Long, E.R., Macdonald, D.D., Smith, S.L. and Calder, F.D., 1995, Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments, *Environ. Manag.*, 19, 81-97.
- [30] Loos, R., Hanke, G., Umlauf, G. and Eisenreich, S.J., 2007, LC-MS-MS analysis and occurrence of octyl- and nonylphenol, their ethoxylates and their carboxylates in Belgian and Italian textile industry, waste water treatment plant effluents and surface waters, *Chemosphere*, 66, 690-699.
- [31] Mimura, J. and Fujii-Kariyama, Y., 2003, Functional role of AhR in the expression of toxic effects by TCDD, *Biochim. Biophys. Acta*, 1619, 263-268.
- [32] Mitchell, A.M. and Elferink, C.J., 2009, Timing is everything: Consequences of transient and sustained AhR activity, *Biochem. Pharmacol.*, 77, 947-956.
- [33] Moon, H.B., Kannan, K., Lee, S.J. and Ok, G., 2006, Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban and a suburban area of Korea from 2002 to 2004, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 51, 494-502.
- [34] Moon, K.J., Han, J.S., Ghim, Y.S. and Kim, Y.J., 2008, Source apportionment of fine carbonaceous particles by positive matrix factorization at Gosan background site in East Asia, *Environ. Int.*, 34, 654-664.
- [35] Neff, J.M., 1979, Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment: Sources, fates and biological effects, Applied Science publishers Ltd., London.
- [36] Neff, J.M., 2002, Bioaccumulation in marine organisms: Effect of contaminants from oil well produced water. Elsevier Ltd., Oxford.
- [37] Nielson, T., 1996, Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city, *Atmos. Environ.*, 30, 3481-3490.
- [38] Oh, S.M. and Chung, K.H., 2000, Cell culture microbioassay for the water pollution monitoring, *J. Toxic. Pub. Health*, 16(4), 285-291.
- [39] Ohyama, K., Nagai, F. and Tsuchiya, Y., 2001, Certain styrene oligomers have proliferative activity on MCF-7 human breast tumor cells and binding affinity for human estrogen receptor, *Environ. Health. Perspect.*, 109, 699-703.

- [40] Paatero, P. and Tapper, U., 1993, Analysis of different modes of factor analysis as least squares fit problem, *Chemometr. Intell. Lab.*, 18(2), 183-194.
- [41] Park, K.H., 2003, The impact of environmental characteristics in the Geumho River watershed on stream water quality, *J. Korean Assoc. Geogr. Inf. Stud.*, 6(4), 85-98.
- [42] Qi, W., Qu, J., Liu, H., Hu, C., Lan, H., Ren, H. and Xu, W., 2012, Partitioning and sources of PAHs in wastewater receiving streams of Tianjin, China, *Environ. Monit. Assess.*, 184, 1847-1855.
- [43] Ravindra, K., Sokhi, R. and Van Grieken, R., 2008, Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation, *Atmos. Environ.*, 42, 2895-2921.
- [44] Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R. and Simoneit, B.R.T., 1993, Sources of fine organic aerosol. 2. Non-catalyst and catalyst equipped automobiles and heavy-duty diesel truck. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 636-651.
- [45] Snook, M.E., Severson, R.F., Higman, H.C. and Chortyk, O.T., 1978, Multialkylated polynuclear aromatic hydrocarbons of tobacco smoke: Separation and identification, *Beitr. Tabakforsch.*, 9(4), 222-247.
- [46] Soares, A., Guieysse, B., Jefferson, B., Cartmell, E. and Lester, J., 2008, Nonylphenol in the environment: a critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters, *Environ. Int.*, 34, 1033-1049.
- [47] Tatarazako, N., Takao, Y., Kishi, K., Onikura, N., Arizono, K. and Iguchi, T., 2002, Styrene dimers and trimers affect reproduction of daphnid (*Ceriodaphnia dubia*), *Chemosphere*, 48, 597-601.
- [48] Takahashi, T., Takenobu, T., Takeya, J. and Iwasa, Y., 2007, Ambipolar light-emitting transistors of a tetracene single crystal, *Adv. Funct. Mater.*, 17(10), 1623-1628.
- [49] Vaccaro, S., Sobiecka, E., Contini, S., Locoro, G., Free, G. and Gawlik, B.M., 2007, The application of positive matrix factorization in the analysis, characterisation and detection of contaminated soils, *Chemosphere*, 69, 1055-1063.
- [50] Wang, J., Wu, W., Henkelmann, B., You, L., Kettrup, A. and Schramm, K.W., 2003, Presence of estrogenic activity from emission of fossil fuel combustion as detected by a recombinant yeast bioassay, *Atmos. Environ.*, 37(23), 3225-3235.
- [51] White, R., Jobling, S., Hoare, S., Sumpter, J. and Parker, M., 1994, Environmentally persistent alkylphenolic compounds are estrogenic, *Endocrinology*, 135, 175-182.
- [52] Xiao, H., Brinkmann, M., Thalmann, B., Schiwiy, A., Grosse Brinkhaus, S., Achten, C., Eichbaum, K., Gembe, C., Seiler, T.B. and Hollert, H., 2017, Toward streamlined identification of dioxin-like compounds in environmental samples through integration of suspension bioassay, *Environ. Sci. Technol.*, 51(6), 3382-3390.
- [53] Yang, B., Zhou, L., Xue, N., Li, F., Li, Y., Vogt, R.D., Cong, X., Yan, Y. and Liu, B., 2013, Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of Huanghuai Plain, China: comparison of three receptor models, *Sci. Total Environ.*, 443, 31-39.
- [54] Yoon, S.J., Hong, S., Kwon, B.O., Ryu, J., Lee, C.H., Nam, J. and Khim, J.S., 2017, Distributions of persistent organic contaminants in sediments and their potential impact on macrobenthic faunal community of the Geum River estuary and Saemangeum coast, Korea, *Chemosphere*, 173, 216-226.
- [55] Yu, W., Liu, R., Wang, J., Xu, F. and Shen, Z., 2015, Source apportionment of PAHs in surface sediments using positive matrix factorization combined with GIS for the estuarine area of the Yangtze River, China, *Chemosphere*, 134, 263-271.

Received 23 April 2020

Revised 10 May 2020

Accepted 12 May 2020