

## PFOS salts 및 PFOS 대체물질에 대한 미생물분해시험

최봉인 · 나숙현\* · 손준호\* · 신동수\*\* · 유병택 · 정선용\*†

한국환경공단 환경안전센터  
\*전남대학교 환경에너지공학과  
\*\*창원대학교 화학과

### Biodegradation test of the alternatives of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and PFOS salts

Bong-In Choi, Suk-Hyun Na\*, Jun-hyo Son\*, Dong-Soo Shin\*\*,  
Byung-taek Ryu, Seon-yong Chung\*†

*Environmental Safety Center, Korea Environmental Corporation, Incheon, Korea*

*\*Department of Environment and Energy Engineering, Chonnam National University College of Engineering, Gwangju, Korea*

*\*\*Department of Chemistry, Changwon National University, Changwon, Korea*

#### ABSTRACT

**Objectives:** In this study, we investigated the biodegradation rates of 8 perfluorooctanesulfonate (PFOS) alternatives synthesized at the at Changwon National University in comparison to those of PFOS potassium salt and PFOS sodium salt.

**Methods:** A biodegradability test was performed for 28 days with microorganisms cultured in the good laboratory practice laboratory at the Korea Environment Corporation following the OECD Guidelines for the testing of chemicals, Test No. 301 C

**Results:** While  $C_5H_8F_3SO_3K$ ,  $C_8F_{17}SO_3K$  and  $C_8F_{17}SO_3Na$  were not degraded after 28 days, the 3 alternatives were biodegraded at the rates of 31.4% for  $C_8H_8F_9SO_3K$ , 25.6% for  $C_{10}H_8F_{13}SO_3K$ , 23.6% for  $C_{25}F_{17}H_{32}S_3O_{13}Na_3$ , 20.9% for  $C_{15}F_9H_{21}S_2O_8Na_2$ , 15.5% for  $C_{23}F_{18}H_{28}S_2O_8Na_2$ , 8.5% for  $C_{17}F_9H_{25}S_2O_8Na_2$  and 4.8% for  $C_6H_8F_5SO_3K$ . When the concentration was the same(500 mg/L),  $C_{23}F_{18}H_{28}S_2O_8Na_2$  had the lowest tension with 20.94 mN/m, which was followed by  $C_{15}F_9H_{21}S_2O_8Na_2$  (23.36 mN/m),  $C_{17}F_9H_{25}S_2O_8Na_2$  (27.31 mN/m),  $C_{25}F_{17}H_{32}S_3O_{13}Na_3$  (28.17 mN/m),  $C_{10}H_8F_{13}SO_3K$  (29.77 mN/m) and  $C_8H_8F_9SO_3K$  (33.89 mN/m). Having higher surface tension of 57.64 mN/m and 67.57 mN/m, respectively, than those of the two types of PFOS salts,  $C_6H_8F_5SO_3K$  and  $C_5H_8F_3SO_3K$  were found valueless as substitute for PFOS.

**Conclusion:** The biodegradation test suggest that 6 compounds could be used as substitutes for PFOS.  $C_{23}F_{18}H_{28}S_2O_8Na_2$  and  $C_{15}F_9H_{21}S_2O_8Na_2$  were found to be the best substitutes based on biodegradation rate and surface tension, followed by  $C_{25}F_{17}H_{32}S_3O_{13}Na_3$ ,  $C_8H_8F_9SO_3K$  and  $C_{10}H_8F_{13}SO_3K$ .  $C_{17}F_9H_{25}S_2O_8Na_2$  was found to have relatively low value as an alternative but it still had a potential to substitute the conventional PFOS.

**Key words:** Alternatives, Persistent organic pollutants, PFOS

†Corresponding author: 77 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea, Tel: +82-62-530-1858, Fax: +82-62-530-0742, E-mail: sychung@jnu.ac.kr

Received: 31 March 2016, Revised: 15 April 2016, Accepted: 15 April 2016

## I. Introduction

PFOS(PerFluorOctane Sulfonic acid,  $C_8F_{17}SO_3H$ )는 소수성기인 perfluorooctane과 친수성기인 sulfonate를 가지고 있으며 강한 발수성 및 발유성, 화학적 및 열적 안정성, 내약품성 등의 특성을 가진 물질로 지난 50여년간 종이·섬유·가죽 등의 코팅제, 항공기 유압유, 반도체 세정제 및 코팅제, 산업용 세제, 방염제, 폼(foam) 소화약제 등 다양한 용도로 사용되어 오고 있다.<sup>1,2)</sup> 그러나 PFOS는 미생물분해가 거의 이루어지지 않으며 물벼룩, 어류 등 수생생물에 대한 유해성이 존재하는 것으로 확인되었다. 또한 랫드 등 동물시험 결과 신경독성과 면역독성, 생식독성 및 기형 유발성, 발암성, 내분비계장애 등을 유발하는 물질로 확인되었다.<sup>3,5)</sup> 이러한 이유로 2009년 5월 스위스 제네바에서 열린 스톡홀름협약 제4차 당사국 총회에서는 PFOS와 그 염(salt) 7종을 잔류성 유기오염물질(POPs, Persistent Organic Pollutants)로 지정하기로 결정하였으며 유럽, 미국, 일본, 한국 등 많은 국가에서 PFOS의 제조와 수입을 제한하거나 제한을 추진하고 있다.

전 세계적으로 PFOS를 완전하게 대체할 수 있는 화학물질을 개발하고자 많은 노력을 기울여 왔지만 현재까지 PFOS에 비해 분해성이 높고, 인체나 환경에 미치는 영향은 적으면서 PFOS의 모든 사용 용도를 대체할 수 있는 물질은 개발하지 못하고 있다.

본 연구에서는 창원대학교 신동수 교수와 공동으로 개발한 8종의 PFOS 대체물질과 2종의 PFOS salt에 대한 미생물분해시험 결과를 비교분석함으로써 상용화 가능성이 있는 PFOS 대체물질을 제안하고자 하였다.

## II. Materials and Methods

### 1. 시험물질

미생물분해시험은 창원대학교 신동수 교수 연구실에서 합성한 potassium salt 형태의 PFOS인  $C_8F_{17}SO_3K$ (분자량 538.22)과 이와 관련된 4종의 대체물질( $C_{10}H_8F_{13}SO_3K$ (분자량 494.31),  $C_8H_8F_9SO_3K$ (분자량 394.30),  $C_6H_8F_5SO_3K$ (분자량 294.28),  $C_5H_8F_3SO_3K$ (분자량 244.27)), sodium salt 형태의 PFOS인

$C_8F_{17}SO_3Na$ (분자량 522.11)과 이와 관련된 4종의 대체물질( $C_{13}F_9H_{21}S_2O_8Na_2$ (분자량 610.42),  $C_{17}F_9H_{25}S_2O_8Na_2$ (분자량 638.47),  $C_{23}F_{18}H_{28}S_2O_8Na_2$ (분자량 884.54),  $C_{25}F_{17}H_{32}S_3O_{13}Na_3$ (분자량 1028.65))에 대해 실시하였다.<sup>6,7)</sup>

### 2. 시험방법 및 미생물

미생물분해시험은 OECD Guidelines for the testing of chemicals, Test No. 301 C(OECD TG 301 C)에 따라 28일 동안 실시하였다.<sup>8)</sup> 분해시험에 사용된 미생물은 전국의 도시하수처리장, 산업폐수처리장, 강, 호수 및 바다 등 10개 지점에서 채취하여 1개월 이상 한국환경공단 미생물배양실에서 배양하여 적응 단계를 거친 것을 사용하였다.

### 3. 시험장비

시험장비는 OECD TG 301 C에 규정된 시험방법에 따라 미생물분해율을 측정할 수 있도록 개발된 OxiTop Control(OxiTop Control 100, WTW)을 사용하였다. OxiTop Control은 밀폐된 시험병 내 압력의 변화를 토대로 생물학적산소요구량(BOD, Biochemical Oxygen Demand)을 실시간으로 측정할 수 있는 장비로 시험병, 측정헤드, 무선 컨트롤러, 교반시스템으로 구성되어 있다.

### 4. 미생물분해시험

미생물분해시험은 먼저 PFOS potassium salt 1종( $C_8F_{17}SO_3K$ )과 이와 관련된 4종의 대체물질( $C_{10}H_8F_{13}SO_3K$ ,  $C_8H_8F_9SO_3K$ ,  $C_6H_8F_5SO_3K$ ,  $C_5H_8F_3SO_3K$ )을 대상으로 실시하였다. 미생물분해시험에 대한 유효성을 확인하기 위해 대조물질인 아닐린에 대해서도 실시하였다. 1번~5번 시험병에는 5종의 시험물질( $C_8F_{17}SO_3K$ ,  $C_{10}H_8F_{13}SO_3K$ ,  $C_8H_8F_9SO_3K$ ,  $C_6H_8F_5SO_3K$ ,  $C_5H_8F_3SO_3K$ )을 순차적으로 각각 0.015 g씩 넣은 후 탈이온수 150 mL을 주입하였다(미생물 미 접종). 6번~20번 시험병에는 5종의 시험물질( $C_8F_{17}SO_3K$ ,  $C_{10}H_8F_{13}SO_3K$ ,  $C_8H_8F_9SO_3K$ ,  $C_6H_8F_5SO_3K$ ,  $C_5H_8F_3SO_3K$ ) 각각에 대해 순차적으로 3개의 반복구를 두었고, 각 시험병에는 각각의 시험물질을 0.015 g(시험물질의 농도 100 mg/L)씩 넣은 후 기초배양액 1.8 mL, 탈이온수 131.53 mL, 미생물 16.67 mL(미생물 농도 30 ppm, 미생물 건조량 2.7 mg)을 주입하였다. 21

번병에는 미생물의 상태를 확인하기 위하여 대조물질인 아닐린(C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N, 99.6%, Sigma-aldrich) 0.015 g (100 mg/L)과 기초배양액 1.8 mL, 탈이온수 131.53 mL, 미생물 16.67 mL를 주입하였다. 22번 시험병에는 5종의 시험물질과의 미생물분해율을 비교하기 위해 기초배양액 1.8 mL와 탈이온수 131.53 mL, 미생물 16.67 mL를 주입하였다(시험물질 미 투입). 이와 같이 준비된 22개의 시험병은 무선 컨트롤러로 세팅한 다음 교반시스템 위에 올려놓고, 배양기 내에서 28일 동안 미생물분해율을 관찰하였다. 배양기 내의 온도는 24.9~25.0°C, pH는 6.68~7.84이었다. 상기 동일한 방법으로 PFOS sodium salt 1종(C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>Na)과 이와 관련된 4종의 대체물질(C<sub>15</sub>F<sub>9</sub>H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Na<sub>2</sub>, C<sub>17</sub>F<sub>9</sub>H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Na<sub>2</sub>, C<sub>23</sub>F<sub>18</sub>H<sub>28</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Na<sub>2</sub>, C<sub>25</sub>F<sub>17</sub>H<sub>32</sub>S<sub>3</sub>O<sub>13</sub>Na<sub>3</sub>)을 대상으로 두 번째 미생물분해시험을 실시하였다. 다만 두 번째 시험에 사용한 미생물의 건중량이 9.9 mg(미생물 농도 30 ppm)로 확인됨에 따라 미생물은 4.56 mL씩 넣었으며 미생물 주입량 차이는 탈이온수 주입량을 조절하여 최종적으로 각각의 시험병의 시험용액을 150 mL로 맞추었다. 각각의 미생물분해시험의 유효성은 OECD TG 301 C에 제시되어 있는 3가지 조건(대조물질인 아닐린의 매생물분해율이 7일차에는 40% 이상, 14일차에는 65% 이상인지 여부, 시험물질 각각의 반복구 간 BOD 변동계수가 20% 이하를 유지하는지, 시험 종료 시점인 28일 후에 미생물만 투입한 시험병(blank)의 BOD가 60 mg/L 이하를 유지하는지)의 충족여부를 확인하는 방법으로 판단하였다.

5. 미생물분해율 계산

시험물질 또는 대조물질의 미생물분해율은 OxiTop Control에 의해 측정된 BOD를 토대로 다음과 같은 계산식으로 산출하였다.

$$\text{미생물 분해율(\%)} = \frac{\text{시험물질 또는 대조물질 시험병의 BOD}}{\text{시험물질 또는 대조물질의 ThOD}}$$

시험물질 또는 대조물질의 BOD를 산출하는 계산식은 다음과 같다.

$$\text{시험물질 또는 대조물질 시험병의 BOD (mg/L)} = \frac{\text{시험물질 3개(대조물질은 1개) 반복구 시험병의 평균 BOD} - (\text{미생물 미 접종 시험병의 BOD} + \text{시험물질 또는 대조물질 미 투입(blank) 시험병의 BOD})}{\text{시험물질 또는 대조물질의 농도}}$$

시험물질 또는 대조물질의 화학식이 C<sub>c</sub>H<sub>h</sub>F<sub>f</sub>N<sub>n</sub>Na<sub>na</sub>O<sub>o</sub>P<sub>p</sub>S<sub>s</sub>이라고 가정할 때 각 대상 물질의 ThOD(Theoretical Oxygen Demand)를 산출하는 계산식은 다음과 같다.

$$\text{시험물질 또는 대조물질의 ThOD(mg/L)} = \frac{16(2c+1/2(h-f-3n))+3s}{+5/2p+1/2na-o} \times \text{시험물질 또는 대조물질의 분자량}$$

III. Results

PFOS potassium salt 1종(C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>K)과 이와 관련된 4종의 대체물질(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>F<sub>13</sub>SO<sub>3</sub>K, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>K, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>F<sub>7</sub>SO<sub>3</sub>K, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>F<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>K)을 대상으로 한 미생물분해시험에서 대조물질인 아닐린의 7일차와 14일차의 미생물분해율은 각각 60.5%과 72.1%이었으며 시험물질의 반복구 간 BOD 변동계수는 최대 17%, 시험 종료 시점인 28일 후에 미생물만 투입한 시험병(blank)의 BOD는 37.5 mg/L로 OECD TG 301 C에서 제시하고 있는 3가지의 유효성 조건을 모두 충족하는 것으로 확인되었으므로 본 연구에서 얻은 미생물분해시험 결과는 적절한 신뢰성을 갖는 것으로 판단되었다.

Potassium salt 형태의 PFOS인 C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>K를 투입한 경우 평균 BOD는 7일차에 23.1 mg/L, 14일차에 25.0 mg/L, 28일차에 27.0 mg/L이었다. 시험물질을 투입하지 않는 군(blank)의 경우 BOD는 7일차에 30.0 mg/L, 14일차에 34.2 mg/L, 28일차에 37.5 mg/L이었다. C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>F<sub>13</sub>SO<sub>3</sub>K를 투입한 경우 BOD는 7일차에 35.3 mg/L, 14일차에 47.5 mg/L, 28일차에 52.0 mg/L이었다. C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>K를 투입한 경우 평균 BOD는 7일차에 37.6 mg/L, 14일차에 46.5 mg/L, 28일차에 57.2 mg/L이었다. C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>F<sub>7</sub>SO<sub>3</sub>K를 투입한 경우 평균 BOD는 7일차에 31.5 mg/L, 14일차에 36.7 mg/L, 28일차에 41.0 mg/L이었다. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>F<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>K

**Table 1.** BOD and ThOD<sup>a)</sup> of PFOS<sup>b)</sup> potassium salt and PFOS's alternatives

Chemical		BOD <sup>c)</sup> (mg/L)			ThOD (mg/L)
		7 day	14 day	28 day	
Test substances+DW <sup>d)</sup>		0.0	0.0	0.0	
PFOS potassium salt	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> K	23.1±0.5	25.0±0.2	27.0±0.6	0.2230
	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> F <sub>13</sub> SO <sub>3</sub> K	35.3±0.8	47.5±1.5	52.0±1.7	0.5664
PFOS alternatives	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> K	37.6±1.6	46.5±1.5	57.2±3.1	0.6290
	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> F <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> K	31.5±2.0	36.7±1.4	41.0±1.7	0.7340
	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> F <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> K	27.8±1.8	30.7±2.0	33.0±1.4	0.8188
Blank		30.0	34.2	37.5	

<sup>a)</sup>Theoretical Oxygen Demand<sup>b)</sup>PerFluorOctane Sulfonic acid<sup>c)</sup>Biochemical Oxygen Demand<sup>d)</sup>Deionized water**Table 2.** BOD and ThOD<sup>a)</sup> of PFOS<sup>b)</sup> sodium salt and the PFOS's alternatives

Chemical		BOD <sup>c)</sup> (mg/L)			ThOD <sup>b)</sup> (mg/L)
		7 day	14 day	28 day	
Test substances+DW <sup>d)</sup>		0.0	0.0	0.0	
PFOS sodium salt	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> Na	6.9±0.9	16.8±3.1	27.4±1.7	0.2452
	C <sub>15</sub> F <sub>9</sub> H <sub>21</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Na <sub>2</sub>	20.6±2.0	42.7±2.2	55.0±2.1	0.9174
PFOS alternatives	C <sub>17</sub> F <sub>9</sub> H <sub>25</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Na <sub>2</sub>	19.9±2.0	31.1±2.2	44.5±2.1	1.0275
	C <sub>23</sub> F <sub>18</sub> H <sub>28</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Na <sub>2</sub>	18.8±1.6	35.2±2.0	49.8±2.3	0.9044
	C <sub>25</sub> F <sub>17</sub> H <sub>32</sub> S <sub>3</sub> O <sub>13</sub> Na <sub>3</sub>	26.5±1.5	40.2±1.5	56.3±1.8	0.8555
Blank		13.2	24.1	35.8	

<sup>a)</sup>Theoretical Oxygen Demand<sup>b)</sup>PerFluorOctane Sulfonic acid<sup>c)</sup>Biochemical Oxygen Demand<sup>d)</sup>Deionized water

를 투입한 경우 평균 BOD는 7일차에 27.8 mg/L, 14일차에 30.7 mg/L, 28일차에 33.0 mg/L이었다 (Table 1). 이와 같이 확인된 BOD를 토대로 미생물 분해율을 계산해 본 결과 potassium salt 형태의 PFOS인 C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>K과 대체물질 중 C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>F<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>K는 28일 동안 분해가 전혀 이루어지지 않은 것으로 확인되었다. 또한 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>K의 미생물분해율은 7일차에 2.0%, 14일차에 3.4%, 28일차에 4.8%로 거의 분해되지 않는 것으로 확인되었다. 반면 C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>K의 미생물분해율은 7일차에 12.1%, 14일차에 19.5%, 28일차에 31.4%로 가장 높은 분해율을 나타내었다. C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>F<sub>13</sub>SO<sub>3</sub>K의 미생물분해율은 7일차에 9.3%, 14일차에 23.4%, 28일차에 25.6%로 두 번째로 좋은

분해율을 갖고 있는 것으로 확인되었다(Table 3).

PFOS sodium salt 1종(C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>Na)과 이와 관련된 4종의 대체물질(C<sub>15</sub>F<sub>9</sub>H<sub>21</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Na<sub>2</sub>, C<sub>17</sub>F<sub>9</sub>H<sub>25</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Na<sub>2</sub>, C<sub>23</sub>F<sub>18</sub>H<sub>28</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Na<sub>2</sub>, C<sub>25</sub>F<sub>17</sub>H<sub>32</sub>S<sub>3</sub>O<sub>13</sub>Na<sub>3</sub>)을 대상으로 한 미생물분해시험에서 대조물질인 아닐린의 7일차와 14일차의 미생물분해율은 각각 73.7%과 83.6%이었으며 시험물질의 반복구 간 BOD 변동계수는 최대 18%, 시험 종료 시점인 28일 후에 미생물만 투입한 시험병(blank)의 BOD는 35.8 mg/L로 OECD TG 301 C에서 제시하고 있는 3가지의 유효성 조건을 모두 충족하였다.

Sodium salt 형태의 PFOS인 C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>Na를 투입한 경우 평균 BOD는 7일차에 6.9 mg/L, 14일차에

**Table 3.** Biodegradation rates of PFOS<sup>a)</sup> salt and PFOS's alternatives

	Chemical	Biodegradation (%)		
		7 day	14 day	28 day
PFOS salts	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> K	0.0	0.0	0.0
	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> Na	0.0	0.0	0.0
PFOS alternatives	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> K	12.1	19.5	31.4
	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> F <sub>13</sub> SO <sub>3</sub> K	9.3	23.4	25.6
	C <sub>25</sub> F <sub>17</sub> H <sub>32</sub> S <sub>3</sub> O <sub>13</sub> Na <sub>3</sub>	15.5	18.8	23.6
	C <sub>15</sub> F <sub>9</sub> H <sub>21</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Na <sub>2</sub>	8.1	20.2	20.9
	C <sub>23</sub> F <sub>18</sub> H <sub>28</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Na <sub>2</sub>	6.2	12.2	15.5
	C <sub>17</sub> F <sub>9</sub> H <sub>25</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Na <sub>2</sub>	6.6	6.8	8.5
	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> F <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> K	2.0	3.4	4.8
	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> F <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> K	0.0	0.0	0.0

<sup>a)</sup>PerFluorOctane Sulfonic acid

16.8 mg/L, 28일차에 27.4 mg/L이었다. 시험물질을 투입하지 않는 군(blank)의 경우 BOD는 7일차에 13.2 mg/L, 14일차에 24.1 mg/L, 28일차에 35.8 mg/L이었다. C<sub>15</sub>F<sub>9</sub>H<sub>21</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Na<sub>2</sub>를 투입한 경우 BOD는 7일차에 20.6 mg/L, 14일차에 42.7 mg/L, 28일차에 55.0 mg/L이었다. C<sub>17</sub>F<sub>9</sub>H<sub>25</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Na<sub>2</sub>를 투입한 경우 BOD는 7일차에 19.9 mg/L, 14일차에 31.1 mg/L, 28일차에 44.5 mg/L이었다. C<sub>23</sub>F<sub>18</sub>H<sub>28</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Na<sub>2</sub>를 투입한 경우 평균 BOD는 7일차에 18.8 mg/L, 14일차에 35.2 mg/L, 28일차에 49.8 mg/L이었다. C<sub>25</sub>F<sub>17</sub>H<sub>32</sub>S<sub>3</sub>O<sub>13</sub>Na<sub>3</sub>를 투입한 경우 평균 BOD는 7일차에 26.5 mg/L, 14일차에 40.2 mg/L, 28일차에 56.3 mg/L이었다(Table 2).

이와 같이 확인된 BOD를 토대로 미생물분해율을 계산해 본 결과 sodium salt 형태의 PFOS인 C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>Na는 28일 동안 분해가 전혀 이루어지지 않은 것으로 확인되었다. 반면 C<sub>25</sub>F<sub>17</sub>H<sub>32</sub>S<sub>3</sub>O<sub>13</sub>Na<sub>3</sub>의 분해율은 23.6%로 비교적 높았으며 C<sub>15</sub>F<sub>9</sub>H<sub>21</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Na<sub>2</sub>과 C<sub>23</sub>F<sub>18</sub>H<sub>28</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Na<sub>2</sub>의 분해율은 각각 20.9%, 15.5%인 것으로 확인되었다. C<sub>17</sub>F<sub>9</sub>H<sub>25</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Na<sub>2</sub>의 분해율은 8.5%로 상대적으로 낮았지만 PFOS sodium salt 보다는 높은 분해율을 나타내었다(Table 3).

#### IV. Discussion

OECD Guidelines for the testing of chemicals,

**Table 4.** Surface tension of PFOS<sup>a)</sup> salts and PFOS's alternatives

	Chemical	Surface tension
		(mN/m)
PFOS salts	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> K	42.15 (STD : 0.05)
	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> Na	46.18 (STD) : 0.10)
PFOS alternatives	C <sub>23</sub> F <sub>18</sub> H <sub>28</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Na <sub>2</sub>	20.94 (STD : 0.12)
	C <sub>15</sub> F <sub>9</sub> H <sub>21</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Na <sub>2</sub>	23.36 (STD : 0.15)
	C <sub>17</sub> F <sub>9</sub> H <sub>25</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Na <sub>2</sub>	27.31 (STD : 0.32)
	C <sub>25</sub> F <sub>17</sub> H <sub>32</sub> S <sub>3</sub> O <sub>13</sub> Na <sub>3</sub>	28.17 (STD : 0.19)
	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> F <sub>13</sub> SO <sub>3</sub> K	29.77 (STD : 0.13)
	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> K	33.89 (STD : 0.07)
	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> F <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> K	57.64 (STD : 0.15)
	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> F <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> K	67.57 (STD : 0.13)

<sup>a)</sup>PerFluorOctane Sulfonic acid

Test No. 301 C에 따라 28일 동안 미생물분해시험을 수행한 결과 potassium salt 및 sodium salt 형태인 PFOS(C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>K, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>Na)는 다른 연구결과와 마찬가지로 분해가 전혀 이루어지지 않았다.<sup>9)</sup> 또한 대체물질 중에 PFOS에 비해 탄소를 3개, 불소를 14개 줄여 분자량을 절반 이상으로 감소시킨 C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>F<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>K도 분해가 전혀 이루어지지 않았다. 반면 불소는 9개 줄였지만 탄소는 PFOS와 동일하게 유지한 C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>K의 분해율이 31.4%로 가장 높았으며 탄소를 2개 늘리고 불소를 4개를 줄였지만 분자량은 PFOS와 거의 유사하게 유지한 C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>F<sub>13</sub>SO<sub>3</sub>K의 분해율은 25.6%로 두 번째로 높았다. 그리고 탄소 수를 PFOS 보다 2배 이상 늘리고, 불소 수는 절반 수준으로 줄이거나 거의 동일하게 유지하면서 분자량을 증가한 C<sub>15</sub>F<sub>9</sub>H<sub>21</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Na<sub>2</sub>, C<sub>23</sub>F<sub>18</sub>H<sub>28</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Na<sub>2</sub> 및 C<sub>25</sub>F<sub>17</sub>H<sub>32</sub>S<sub>3</sub>O<sub>13</sub>Na<sub>3</sub>의 28일 분해율은 15.5~23.6%로 다소 낮지만 미생물에 의한 분해가 일정 부분 이루어지는 것으로 확인되었다. 이와 같은 미생물분해시험 결과를 종합적으로 정리해보면 불소는 PFOS에 비해 절반 수준으로 줄이더라도 분자량은 동일하게 유지하거나 증가시킨 대체물질의 분해성이 대체적으로 높은 것으로 확인되었다.

표면장력을 측정해본 결과 500 mg/L 농도에서 PFOS potassium salt 및 sodium salt(C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>K, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>Na)의 표면장력은 각각 42.15 mN/m, 46.18 mN/m로 비슷한 결과를 얻었다. 동일한 농도(500

mg/L)에서  $C_{23}F_{18}H_{28}S_2O_8Na_2$ 의 표면장력은 20.94 mN/m로 대체물질 중에 가장 좋은 것으로 확인되었다. 이와 같은 결과는 potassium salt( $C_8F_{17}SO_3K$ ) 및 sodium salt( $C_8F_{17}SO_3Na$ )에 비해 각각 50%, 45% 더 좋은 표면장력을 갖고 있음을 의미한다. 또한  $C_{15}F_9H_{21}S_2O_8Na_2$ 의 표면장력은 23.36 mN/m로 두 번째로 우수한 것으로 확인되었고, 다음으로는  $C_{17}F_9H_{25}S_2O_8Na_2$ (27.31 mN/m),  $C_{25}F_{17}H_{32}S_3O_3Na_3$ (28.17 mN/m),  $C_{10}H_8F_{13}SO_3K$ (29.77 mN/m),  $C_8H_8F_9SO_3K$ (33.89 mN/m) 순이었다. 반면  $C_6H_8F_5SO_3K$ 과  $C_5H_8F_3SO_3K$ 의 표면장력은 각각 57.64 mN/m, 67.57 mN/m로 PFOS salt 보다 높아 대체물질로 활용하기는 어려울 것으로 판단된다(Table 4). 상기와 같은 미생물분해시험과 표면장력측정 결과를 종합해보면 불소는 PFOS 보다 줄이더라도 탄소와 분자량을 동일 수준으로 유지하거나 증가시킨 대체물질이 보다 좋은 시험결과를 나타내는 것으로 확인되었다.

## V. Conclusions

8종의 대체물질 중 6종( $C_{23}F_{18}H_{28}S_2O_8Na_2$ ,  $C_{15}F_9H_{21}S_2O_8Na_2$ ,  $C_{25}F_{17}H_{32}S_3O_3Na_3$ ,  $C_8H_8F_9SO_3K$ ,  $C_{10}H_8F_{13}SO_3K$ ,  $C_{17}F_9H_{25}S_2O_8Na_2$ )은 28일 동안 미생물분해가 4.8% 이상 이루어지고, 표면장력도 PFOS salts 보다 최소 20% 이상 좋은 것으로 확인되었으므로 PFOS 대체물질로 실용화 가능성이 있다고 판단된다. 특히  $C_{23}F_{18}H_{28}S_2O_8Na_2$ 과  $C_{15}F_9H_{21}S_2O_8Na_2$ 은 미생물분해율이 각각 15.5%, 20.9%로 비교적 높고, 표면장력도 각각 20.94 mN/m, 23.36 mN/m로 상당히 낮아 대체물질로 활용 가능성이 매우 높다고 판단된다. 반면  $C_6H_8F_5SO_3K$ 과  $C_5H_8F_3SO_3K$ 의 표면장력은 2종의 PFOS salts 보다도 높아 실용화 가능성은 낮다고 판단된다.

## Acknowledgements

본 논문은 환경부(한국환경산업기술원)로부터 연구비를 지원받아 수행하였습니다(과제번호 : KME, 412-111-008).

## References

- Sanderson H, Boudreau TM, Mabury SA and Solomon KR. Impact of perfluorooctanoic acid on the structure of the zooplankton community in indoor microcosms. *Aquat Toxicol.* 2003; 62(3): 227-234
- Kannan K, Choi J, Iseki N, Senthilkumar K, Kim DH and Giesy JP. Concentration of perfluorinated acids in liver of birds from Japan and Korea. *Chem.* 2002; 49(3): 225-236
- Peden-Adams MM, EuDaly JG, Dabra S, EuDaly A, Heesemann L, Smythe J, et al. Suppression of humoral immunity following exposure to perfluorinated insecticide sulfluramid. *J Toxicol Environ Health A.* 2007; 70(13): 1130-1141
- Liu C, Yu K, Shi X, Wang J, Lam PKS, Wu RSS, et al. Induction of oxidative stress and apoptosis by PFOS and PFOA in primary cultured hepatocytes of freshwater tilapia(*Oreochromis niloticus*). *Aquat Toxicol.* 2007; 82(2): 135-143
- Qazi MR, Xia Z, Bogdanska J, Chang SC, Ehresman DJ, Butenhoff JL, et al. The atrophy and changes in the cellular compositions of the thymus and spleen observed in mice subjected to short-term exposure to perfluorooctane sulfonate are high-dose phenomena mediated in part by peroxisome proliferator-activated receptor-alpha(PPAR  $\alpha$ ). *Toxicology.* 2009; 260(1-3): 68-76
- B. V. D. Vijaykumar, B. Premkumar, Kiwan Jang, Bong-In Choi, J. R. Falck, G. N. Sheldrakee, et al. Environmentally benign perfluorooctanesulfonate alternatives using a Zn/CuI mediated Michael-type addition in imidazolium ionic liquids. *Green Chem.* 2014; 16: 2406
- V.D. Vijaykumar Bodduri, Sridhar Chirumarry, Jae-Min Lim, Yong-Ill Lee, Kiwan Jang, Bong-In Choi, et al. Synthesis and properties of hemifluorinated disodium alkanesulfonates. *Journal of Fluorine Chemistry.* 163(2014) 42-45
- OECD. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals. Available: <http://www.oecd.org/general/searchresults/?q=ig&cx=012432601748511391518:xxeadub0b0a&cof=FORID:11&ie=UTF-8>
- UNEP. Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its sixth meeting(UNEP/POPS/POPRC.6/13/Add.3/Rev.1); 11-15 October 2010