

PFOS 대체물질의 환경유해성에 관한 연구

Study on Environmental Hazards of Alternatives for PFOS

최봉인[†] · 정선용* · 나숙현* · 신동수** · 유병택
Bong-In Choi[†] · Seon-Yong Chung* · Suk-Hyun Na*
Dong-Soo Shin** · Byung-Taek Ryu

한국환경공단 환경안전센터

*전남대학교 환경에너지공학과 · **창원대학교 화학과

Environmental Safety Center, Korea Environmental Corporation, Incheon, Korea

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

**Department of Chemistry, Changwon National University

(Received April 12, 2016; Revised April 20, 2016; Accepted April 25, 2016)

Abstract : While PFOS sodium salt ($C_8F_{17}SO_3Na$) was not degraded by microorganisms for 28 days, the 4 alternatives were biodegraded at the rates of 21.6% for $C_{25}F_{17}H_{32}S_3O_{13}Na_3$, 20.5% for $C_{15}F_9H_{21}S_2O_8Na_2$, 15.8% for $C_{23}F_{18}H_{28}S_2O_8Na_2$ and 6.4% for $C_{17}F_9H_{25}S_2O_8Na_2$, respectively. The acute toxicity test using *Daphnia magna* was conducted for 48 hours, the half effective concentration (EC_{50}) of PFOS sodium salt ($C_8F_{17}SO_3Na$) was evaluated in 54.5 mg/L. While the 4 alternatives did not show any effect at 500.0 mg/L. The surface tension of the PFOS salt ($C_8F_{17}SO_3Na$) is 46.2 mN/m at a concentration of 500.0 mg/L. While the surface tension of the 4 alternatives was found to be superior to PFOS sodium salt ($C_8F_{17}SO_3Na$). The surface tension of $C_{23}F_{18}H_{28}S_2O_8Na_2$ (20.9 mN/m) has the lowest, followed by $C_{15}F_9H_{21}S_2O_8Na_2$ (23.4 mN/m), $C_{17}F_9H_{25}S_2O_8Na_2$ (27.3 mN/m), $C_{25}F_{17}H_{32}S_3O_{13}Na_3$ (28.2 mN/m). The four kinds of alternatives ($C_{15}F_9H_{21}S_2O_8Na_2$, $C_{17}F_9H_{25}S_2O_8Na_2$, $C_{23}F_{18}H_{28}S_2O_8Na_2$, $C_{25}F_{17}H_{32}S_3O_{13}Na_3$) were found to be superior to PFOS sodium salt ($C_8F_{17}SO_3Na$) in terms of biodegradation, *Daphnia* sp. acute toxicity and surface tension, and thus they were considered applicable as PFOS alternatives. Especially biodegradation rate of $C_{15}F_9H_{21}S_2O_8Na_2$, $C_{23}F_{18}H_{28}S_2O_8Na_2$ and $C_{25}F_{17}H_{32}S_3O_{13}Na_3$ was relatively high as 15.8~21.6%, and *Daphnia* sp. acute toxicity and surface tension were considerably superior (surface tension 39~55%) to PFOS sodium salt. Therefore, these alternatives are considered to be available as an alternative of PFOS.

Key Words : Alternatives, Persistent Organic Pollutants, PerFluorOctaneSulfonic Acid (PFOS)

요약 : PFOS sodium salt ($C_8F_{17}SO_3Na$)는 28일 동안 미생물에 의한 분해가 이루어지지 않은 반면 4종의 대체물질($C_{25}F_{17}H_{32}S_3O_{13}Na_3$, $C_{15}F_9H_{21}S_2O_8Na_2$, $C_{23}F_{18}H_{28}S_2O_8Na_2$, $C_{17}F_9H_{25}S_2O_8Na_2$)은 각각 21.6%, 20.5%, 15.8% 그리고 6.4% 분해가 이루어졌다. *Daphnia magna*를 이용하여 48시간 동안 수행한 물벼룩급성독성시험에서 sodium salt ($C_8F_{17}SO_3Na$)의 반수영향농도(EC_{50})는 54.5 mg/L 인 것으로 확인된 반면 4종의 대체물질은 500.0 mg/L에서 아무런 영향이 나타나지 않았다. 500.0 mg/L에서 PFOS sodium salt ($C_8F_{17}SO_3Na$)의 표면장력은 46.2 mN/m이었으며 대체물질 4종의 표면장력은 모두 PFOS sodium salt 보다 우수한 것으로 확인되었다. $C_{23}F_{18}H_{28}S_2O_8Na_2$ (20.9 mN/m)는 가장 낮은 표면장력을 갖고 있었다. 그 다음은 $C_{15}F_9H_{21}S_2O_8Na_2$ (23.4 mN/m), $C_{17}F_9H_{25}S_2O_8Na_2$ (27.3 mN/m) 그리고 $C_{25}F_{17}H_{32}S_3O_{13}Na_3$ (28.2 mN/m) 순인 것으로 확인되었다. 미생물분해시험, 물벼룩급성독성시험 그리고 표면장력측정 결과를 종합해 보면 4종의 PFOS 대체물질($C_{25}F_{17}H_{32}S_3O_{13}Na_3$, $C_{15}F_9H_{21}S_2O_8Na_2$, $C_{23}F_{18}H_{28}S_2O_8Na_2$, $C_{17}F_9H_{25}S_2O_8Na_2$)은 모두 PFOS sodium salt ($C_8F_{17}SO_3Na$) 보다 우수한 것으로 확인되었으며 특히 3종의 대체물질($C_{15}F_9H_{21}S_2O_8Na_2$, $C_{23}F_{18}H_{28}S_2O_8Na_2$, $C_{25}F_{17}H_{32}S_3O_{13}Na_3$)은 미생물분해율이 15.8~21.6%로 상대적으로 높고, 물벼룩급성독성과 표면장력측정이 PFOS sodium salt 보다 상당히 우수하다. 그러므로 이들 4종의 대체물질은 PFOS 대체물질로 활용이 가능할 것으로 판단된다.

주제어 : 대체물질, 잔류성유기오염물질, PFOS

1. 서론

3M은 1949년부터 PFOS (perfluorooctanesulfonic acid)를 기초로 한 다양한 화학물질을 합성하여 시장에 판매하였다. 이들 화학물질은 발수성, 발유성, 내약품성, 열적 안정성이 우수한 계면활성제로 종이 등의 코팅제, 항공기 유압유, 반도체 생산공정의 세정제, 산업용 세제, 방염제, 폼(foam) 소화약제 등 다양한 용도로 사용해오고 있다.^{1,2)} 하지만 PFOS는 미생물에 의한 분해가 거의 이루어지지 않고, 물벼룩, 어

류 등 수생생물에 유해성이 있는 것으로 확인되었다. 또한 마우스 등 동물을 대상으로 한 시험결과 내분비계장애, 면역독성, 생식독성, 신경독성 등을 유발하는 것으로 확인되었다.³⁻⁵⁾ 이러한 이유로 3M은 2002년에 PFOS와 관련된 화학물질의 생산을 자발적으로 중단하였으며 스톡홀름협약 당사국들은 2010년 8월 6일에 PFOS와 PFOS salt 7종(potassium perfluorooctane sulfonate, lithium perfluorooctane sulfonate, ammonium perfluorooctane sulfonate, diethanolammonium perfluorooctane sulfonate, perfluorooctane sulfonyl fluoride,

[†] Corresponding author E-mail: bongin@keco.or.kr Tel: 032-590-4770 Fax: 032-590-4990

tetraethylammonium perfluorooctane sulfonate, di(decyl)di(methyl) ammonium perfluorooctane sulfonate)을 잔류성유기오염물질(POPs, Persistent Organic Pollutants)로 지정하였다. 로테르담협약에서는 2013년 8월에 PFOS 및 perfluorooctane sulfonates, perfluorooctane sulfonamides, perfluorooctane sulfonyls를 부속서 III에 포함시켜 다른 나라로 이들 물질을 수출하고자 할 때 수입 국가에 사전통보승인(PIC, Prior Informed Consent)을 받도록 요구하였다. 유럽은 2006년부터 일정 농도 이상의 PFOS와 PFOS salt의 사용 및 판매(0.005% 이상 함유 화학물질, 0.1% 또는 1 mg/m² 이상 함유 반제품 또는 부품)를 금지하였다. 미국은 2002년에 PFOS와 PFOS 관련 물질을 제조, 사용, 폐기 시 인간이나 환경에 미치는 영향이 없도록 조치해야 하는 물질목록에 포함시킴으로써 시장에서 이들 물질들이 자연적으로 퇴출될 수 있도록 유도하였다. 일본은 2010년부터 스톡홀름협약에서 규제하고 있는 PFOS와 PFOS salt 7종을 1종 특정화학물질로 지정하고, 일부 용도 이외에는 원칙적으로 사용을 금지하고 있다. 우리나라도 2011년 4월 11일에 잔류성유기오염물질관리법 시행령을 개정하여 스톡홀름협약에 따라 잔류성유기오염물질로 지정된 PFOS와 PFOS salt 7종의 물질을 잔류성유기오염물질로 지정하여 관리하고 있다.⁶⁾

현재까지 전 세계적으로 PFOS에 비해 분해성이 높고, 인체나 환경에 미치는 영향은 적으면서 PFOS의 모든 사용 용도를 대체할 수 있는 물질은 개발하지 못하고 있으며 일부 용도에 대한 대체물질이 부분적으로 개발되어 활용되고 있다.

본 연구에서는 창원대와 공동으로 개발한 4종의 PFOS 대체물질과 PFOS sodium salt에 대한 미생물분해시험과 물벼룩급성독성시험, 표면장력측정 결과를 토대로 실용화 가능성이 있는 PFOS 대체물질을 제시하고자 하였다.

2. 연구방법

2.1. 시험물질

미생물분해시험과 물벼룩급성독성시험, 표면장력측정은 PFOS 대체물질 4종(C₁₅F₉H₂₁S₂O₈Na₂(분자량 610.42), C₁₇F₉H₂₅S₂O₈Na₂(분자량 638.47), C₂₃F₁₈H₂₈S₂O₈Na₂(분자량 884.54), C₂₅F₁₇H₃₂S₃O₁₃Na₃(분자량 1028.65))과 Sodium salt 형태의 PFOS인 C₈F₁₇SO₃Na(분자량 522.11)에 대해서 실시하였다.⁷⁾

2.2. 미생물분해시험, 물벼룩급성독성시험 및 표면장력 측정 방법

2.2.1. 미생물분해시험 방법

미생물분해시험은 신규 화학물질 등록 시 요구되는 시험방법인 국립환경과학원 고시(화학물질의 시험방법에 관한 규정 별표 제4장 제3항 미생물분해시험(이분해성) : MITI 수정시험 I)에 따라 28일 동안 실시하였다.⁸⁾

미생물은 전국의 도시하수처리장 5개소(판교하수처리장, 난지물재생센터, 평택하수처리장, 김제하수처리장, 경산하수처리장), 산업폐수처리장 5개소(파주 LCD공장, 청주 산업폐수처리장, 익산 산업폐수처리장, 울산 삼성정밀화학공장, 여수 산업폐수처리장), 강 및 하천 5개소(정왕천(경기도 시흥시), 팔당댐(경기도 남양주시), 낙동강 하구둑(부산광역시 연제구), 죽엽천(충남 서산), 달서천(대구광역시 달서구)) 등 15개 지점에서 채취하여 2개월 이상 한국환경공단 미생물 배양실에서 배양한 것을 사용하였다.

미생물분해시험의 유효성은 국립환경과학원 고시에 명시되어 있는 3가지 조건(양성대조물질인 아닐린의 분해율이 7일차와 14일차에 각각 40% 및 65% 이상을 유지, 시험물질의 반복구 간 BOD 변동계수(표준편차를 평균으로 나눈 값)가 0.2 이하를 유지, 실험종료 시점(28일차)에 미생물만 투입한 시험병(blank)의 BOD가 60 mg/L 이하를 유지)을 충족하는지를 확인하는 방법으로 판단하였다.

2.2.2. 물벼룩급성독성시험 방법

물벼룩급성독성시험은 신규 화학물질 등록 시 요구되는 시험방법인 국립환경과학원 고시(화학물질의 시험방법에 관한 규정 별표 제3장 제2항 물벼룩급성독성시험)에 따라 48시간 동안 실시하였다.⁸⁾

물벼룩은 국제 표준 시험종으로 지정된 *Daphnia magna*를 사용하였다.

물벼룩급성독성시험의 유효성은 국립환경과학원 고시에 명시되어 있는 조건(음성대조군인 M4 배양액에 노출된 물벼룩이 시험기간 동안 10% 이상 치사하면 재시험 실시)을 충족하는지를 확인하는 방법으로 판단하였다.

2.2.3. 표면장력측정 방법

표면장력은 모든 시험물질의 농도를 500.0 mg/L로 일정하게 맞춘 다음 자동표면장력계로 측정하였다.

2.3. 미생물분해시험 및 표면장력측정 장비

2.3.1. 미생물분해시험 장비

미생물분해시험은 국립환경과학원 고시에 규정된 시험방법에 따라 미생물분해율을 측정할 수 있도록 개발된 OxiTop Control (OxiTop Control 100, WTW)을 사용하였다. OxiTop Control은 밀폐된 시험병 내 압력의 변화를 토대로 생물학 적산소요구량(BOD, Biochemical Oxygen Demand)을 실시간으로 측정할 수 있는 장비로 시험병, 측정헤드, 무선 컨트롤러, 교반시스템 등으로 구성되어 있다. 미생물분해과정에서 발생된 이산화탄소는 NaOH에 의해 흡수된다.

2.3.2. 표면장력측정 장비

표면장력은 자동으로 표면장력을 측정할 수 있도록 개발된 표면장력측정계(KSV sigma 702, scientific)를 사용하여 측정하였다.

2.4. 미생물분해시험, 물벼룩급성독성시험 및 표면장력 측정 수행

2.4.1. 미생물분해시험 수행

미생물분해시험은 5종의 시험물질($C_8F_{17}SO_3Na$, $C_{15}F_9H_{21}S_2O_8Na_2$, $C_{17}F_9H_{25}S_2O_8Na_2$, $C_{23}F_{18}H_{28}S_2O_8Na_2$, $C_{25}F_{17}H_{32}S_3O_{13}Na_3$)과 양성대조물질인 아닐린(C_6H_7N), 미생물을 시험병에 주입하고, 측정헤드로 시험병을 막아 밀폐시킨 다음 28일 동안 BOD를 측정하는 방법으로 수행하였다. 먼저 5종의 시험물질을 1번~5번 시험병에 각각 순차적으로 0.015 g씩 넣은 후 탈이온수 150 mL을 주입하였다(미생물 미 접종). 그리고 6번~20번 시험병에는 5종의 시험물질 각각에 대해 순차적으로 3개의 반복구를 두었으며 각 시험병에 각각의 시험물질을 0.015 g(시험물질의 농도 100 mg/L)씩 넣은 후 기초배양액 1.8 mL, 탈이온수 140.57 mL, 미생물 7.63 mL(미생물 농도 30 ppm, 미생물 건중량 0.59 mg/mL)을 주입하였다. 21번 시험병에는 미생물의 상태를 확인하기 위해 양성대조물질인 아닐린(C_6H_7N , 99.6%, Sigma-aldrich) 0.015 g (100 mg/L)과 기초배양액 1.8 mL, 탈이온수 140.57 mL, 미생물 7.63 mL를 주입하였다. 22번 시험병에는 기초배양액 1.8 mL와 탈이온수 140.57 mL, 미생물 7.63 mL를 주입하였다(blank, 시험물질과 양성대조물질 미 투입). 이와 같이 준비된 22개의 시험병은 무선 컨트롤러로 세팅한 다음 교반시스템 위에 올려놓고, 배양기 내에서 28일 동안 미생물 분해율을 관찰하였다. 배양기 내의 온도는 $24.9^{\circ}C \sim 25.2^{\circ}C$ 이었으며 pH는 6.65~6.82이었다.

2.4.2. 물벼룩급성독성시험 수행

물벼룩급성독성시험은 예비시험 결과를 바탕으로 *Daphnia magna*가 48시간 동안 유영저해를 받지 않을 것으로 예상되는 최저농도와 100% 유영저해를 받을 것으로 예상되는 농도 범위 내에서 공비 1.5를 적용하여 6개의 본시험 농도를 결정하였다. 다만 예비시험 결과 500.0 mg/L에서 유영저해가 없는 시험물질은 500.0 mg/L 하나의 농도에 대해서만 본시험을 수행하였다. 유영저해란 시험용액을 가볍게 저어준 후 15초 이내에 물의 흐름을 벗어나지 못하거나 유영을 하지 못하는 경우를 말한다. 반복구는 농도별로 각각 4개씩 두었으며 시험기간 중에 먹이는 공급하지 않았다. 물벼룩은 3번 이상 새끼를 출산한 건강한 어미에서 태어난 24시간 미만의 어린개체를 사용하였으며 시험용액 20 mL이 담긴 각각의 150 mL 원통형 유리비커에 5마리씩(시험물질 당 20 마리) 넣었다.

2.4.3. 표면장력측정 수행

표면장력은 백금 고리를 시험용액 표면에 수평으로 닿게 한 다음 가만히 당겨 올려 시험용액 표면에서 떨어지려는 순간 백금 고리에 작용하는 표면장력과 균형을 이루는 힘을 저울로 측정하는 방식으로 측정하였다. 표면장력 측정용 각 시험물질의 농도는 모두 500.0 mg/L로 하였으며 각각의 시험용액에 대해 연속적으로 5회씩 측정하였다.

2.5. 미생물분해율, 반수영향농도(EC₅₀) 및 표면장력 산출

2.5.1. 미생물분해율 산출

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

미생물분해율(%) =

$$\frac{\text{시험물질(양성대조물질) 시험병의 BOD}}{\text{시험물질(양성대조물질)의 ThOD}} \times 100$$

시험물질(양성대조물질) 시험병의 BOD를 산출하는 계산식은 다음과 같다.

시험물질(양성대조물질) 시험병의 BOD (mg O₂/mg 시험물질) =

$$\frac{\text{시험물질 3개(양성대조물질은 1개) 반복구 시험병의 평균 BOD} - (\text{미생물 미 접종 시험병의 BOD} + \text{시험물질(양성대조물질) 미 투입(blank) 시험병의 BOD})}{\text{시험물질(양성대조물질)의 농도}}$$

시험물질(양성대조물질)의 ThOD (Theoretical Oxygen Demand)은 화학식이 $C_cH_hF_fN_nNa_{na}O_oP_pS_s$ 이라고 가정할 때 다음과 같은 계산식으로 산출하였다.

시험물질(양성 대조물질)의 ThOD (mg O₂/mg 시험물질) =

$$\frac{16(2c + 1/2(h-f-3n) + 3s + 5/2p + 1/2na - o)}{\text{시험물질(양성대조물질)의 분자량}}$$

2.5.2. 반수영향농도(EC₅₀) 산출

물벼룩급성독성시험에 따른 반수영향농도(EC₅₀, half Effective Concentration)는 시험시작 24시간과 48시간 경과 시 유영저해를 받은 물벼룩 개체수를 토대로 미국 환경보호청(Environmental Protection Agency)에서 제공하는 통계프로그램(probit analysis program)을 활용하여 산출하였다.

2.5.3. 표면장력 산출

표면장력은 자동표면장력계의 계기판(LCD 판넬)에 표시된 측정결과를 토대로 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

미생물분해시험, 물벼룩급성독성시험 및 표면장력측정 결과를 종합해 볼 때 4종의 대체물질($C_{15}F_9H_{21}S_2O_8Na_2$, $C_{17}F_9H_{25}S_2O_8Na_2$, $C_{23}F_{18}H_{28}S_2O_8Na_2$, $C_{25}F_{17}H_{32}S_3O_{13}Na_3$)은 모두 Sodium salt 형태의 PFOS($C_8F_{17}SO_3Na$) 보다 우수한 것으로 확인되었으므로 PFOS 대체물질로 활용할 수 있는 가능성이 충분히 있는 것으로 판단된다.

3.1. 미생물분해율

미생물분해시험 결과 양성대조물질인 아닐린의 7일차와 14일차의 미생물분해율은 각각 58.2% (BOD 152.3 mg/L)와 75.3% (BOD 203.6 mg/L)이었으며 시험물질의 반복구 간 BOD 변동계수는 최대 0.16, 시험 종료 시점인 28일 후에 미생물만 투입한 시험병(blank)의 BOD는 32.5 mg/L로 국립환경과학원 고시에서 제시하고 있는 3가지의 유효성 조건을 모두 충족하는 것으로 확인되었다(Table 1, 2).

Sodium salt 형태의 PFOS인 C₈F₁₇SO₃Na를 투입한 시험

Table 1. BOD and ThOD of PFOS sodium salt and PFOS's alternatives

Chemical	BOD ^{a)} (mg/L)				ThOD ^{b)} (mg/L)
	7 day	14 day	21 day	28 day	
Test substances+DW ^{c)}	0.0	0.0	0.0	0.0	
Anilin ^{d)} C ₆ H ₇ N	152.3	203.6	235.8	247.6	2,4052
PFOS ^{e)} sodium salt C ₈ F ₁₇ SO ₃ Na	6.1 (CV; 0.16)	14.5 (CV; 0.14)	22.4 (CV; 0.16)	24.5 (CV; 0.13)	0.2452
	18.7 (CV; 0.11)	32.4 (CV; 0.07)	46.5 (CV; 0.06)	51.3 (CV; 0.07)	
PFOS's alternatives C ₁₅ F ₉ H ₂₁ S ₂ O ₈ Na ₂	15.8 (CV; 0.13)	26.5 (CV; 0.08)	34.5 (CV; 0.09)	39.1 (CV; 0.10)	1.0275
	15.4 (CV; 0.10)	32.1 (CV; 0.06)	40.2 (CV; 0.03)	46.8 (CV; 0.05)	
PFOS's alternatives C ₂₃ F ₁₈ H ₂₈ S ₂ O ₈ Na ₂	23.7 (CV; 0.08)	38.1 (CV; 0.04)	46.5 (CV; 0.05)	51.2 (CV; 0.06)	0.8555
	23.7 (CV; 0.08)	38.1 (CV; 0.04)	46.5 (CV; 0.05)	51.2 (CV; 0.06)	
Blank	12.4	22.5	28.4	32.5	

^{a)} Biochemical Oxygen Demand

^{b)} Theoretical Oxygen Demand

^{c)} Deionized water

^{d)} Anilin was used as a positive chemical

^{e)} Perfluorooctanesulfonic acid

^{f)} Coefficient of Validation

Table 2. Biodegradation of PFOS sodium salt and PFOS's alternatives

Chemical	Biodegradation (%)			
	7 day	14 day	21 day	28 day
Anilin ^{a)} C ₆ H ₇ N	58.2	75.3	86.2	89.4
PFOS ^{b)} sodium salt C ₈ F ₁₇ SOSNa	0.0	0.0	0.0	0.0
	6.9	10.8	19.7	20.5
PFOS's alternatives C ₁₅ F ₉ H ₂₁ S ₂ O ₈ Na ₂	3.3	3.9	5.9	6.4
	3.3	10.6	13.0	15.8
PFOS's alternatives C ₂₃ F ₁₈ H ₂₈ S ₂ O ₈ Na ₂	13.2	18.2	21.2	21.6
	13.2	18.2	21.2	21.6

^{a)} Anilin was used as a positive chemical

^{b)} Perfluorooctanesulfonic acid

병의 평균 BOD는 7일차에 6.1 mg/L, 14일차에 14.5mg/L, 21일차에 22.4 mg/L, 28일차에 24.5 mg/L이었다. 시험물질을 투입하지 않는 군(blank)의 BOD는 7일차에 12.4 mg/L, 14일차에 22.5 mg/L, 21일차에 28.4 mg/L, 28일차에 32.5 mg/L이었다. 대체물질 C₁₅F₉H₂₁S₂O₈Na₂를 투입한 시험병의 BOD는 7일차에 18.7 mg/L, 14일차에 32.4 mg/L, 21일차에 46.5 mg/L, 28일차에 51.3 mg/L이었다. C₁₇F₉H₂₅S₂O₈Na₂를 투입한 경우 평균 BOD는 7일차에 15.8 mg/L, 14일차에 26.5 mg/L, 21일차에 34.5 mg/L, 28일차에 39.1 mg/L이었다. C₂₃F₁₈H₂₈S₂O₈Na₂를 투입한 시험병의 평균 BOD는 7일차에 15.4 mg/L, 14일차에 32.1 mg/L, 21일차에 40.2 mg/L, 28일차에 46.8 mg/L이었다. C₂₅F₁₇H₃₂S₃O₁₃Na₃를 투입한 시험병의 평균 BOD는 7일차에 23.7 mg/L, 14일차에 38.1 mg/L, 21일차에 46.5 mg/L, 28일차에 51.2 mg/L이었다(Table 1).

이와 같이 측정된 BOD를 토대로 산출된 미생물분해율을 살펴보면 sodium salt 형태의 PFOS인 C₈F₁₇SO₃Na은 다른 문헌자료의 실험결과와 마찬가지로 28일 동안 미생물에 의한 분해가 전혀 이루어지지 않았다.⁹⁾ 반면 탄소를 PFOS에 비해 17개 증가시키고, 불소를 동일하게 유지함으로써 분자량을 97% 증가시킨 C₂₅F₁₇H₃₂S₃O₁₃Na₃의 분해율이 28일 동안 21.6%로 대체물질 중에 가장 높았다. 그 다음으로는 탄소를 PFOS에 비해 7개 증가시키고, 불소를 8개 감소시킴으로써 분자량을 17% 증가시킨 C₁₅F₉H₂₁S₂O₈Na₂의 분해율이 20.5%로 두 번째로 높았다. 또한 탄소를 PFOS에 비해 15개 증가시키고, 불소도 1개 증가시킴으로써 분자량을 69% 증가시킨 C₂₃F₁₈H₂₈S₂O₈Na₂의 분해율은 15.8%로 확인되었다. C₁₇F₉H₂₅S₂O₈Na₂의 분해율은 6.4%로 대체물질 중에서 가장 분해가 잘 이루어지지 않았지만 PFOS sodium salt 보다는 분해율이 높았다(Table 2).

3.2. 물벼룩급성독성

물벼룩급성독성시험 결과 모든 시험물질의 음성대조군에서 치사한 물벼룩이 한 마리도 나타나지 않았으므로 국립환경과학원 고시에서 제시하고 있는 유효성 조건은 충족된 것으로 판단하였다.

PFOS sodium salt (C₈F₁₇SO₃Na)에 대한 물벼룩급성독성 시험은 최저농도를 20.0 mg/L로 설정하고, 공비 1.5를 적용하여 30.0 mg/L, 45.0 mg/L, 67.5 mg/L, 101.3 mg/L 및 152.0 mg/L 등 6개 농도에 대해 수행하였다. 시험 결과 20.0 mL의 농도에서는 시험 종료 시점인 48시간까지 모든 물벼룩이 정상적으로 생존해 있었다. 30.0 mL와 45.0 mL에서는 24시간까지 유영저해 증상이 나타나지 않았지만 48시간에 각각 2마리(무기력), 5마리(무기력)가 유영저해 증상을 보였다. 67.5 mL, 101.3 mL 및 152.0 mL의 경우에는 24시간에 각각 2마리(무기력), 16마리(치사 9, 무기력 7), 20마리(치사 18, 무기력 2)가 유영저해 증상을 보였으며 48시간에는 각각 13마리(치사 5, 무기력 8), 20마리(치사 14, 무기력 6), 20마리(치사)가 유영저해 증상을 보였다. 이와 같은 물

Table 3. Daphnia acute toxicity of PFOS sodium salt and PFOS's alternatives

Chemical	24 hour (mg/L)		48 hour (mg/L)		
	EC ₅₀ ^{a)}	95% confidence limits	EC ₅₀	95% confidence limits	
PFOS ^{b)} sodium salt	C ₈ F ₁₇ SO ₃ Na	86.3	78.1~95.1	54.5	47.7~62.1
PFOS's alternatives	C ₁₅ F ₉ H ₂₁ S ₂ O ₈ Na ₂	More than 500.0			
	C ₁₇ F ₉ H ₂₅ S ₂ O ₈ Na ₂	More than 500.0			
	C ₂₃ F ₁₈ H ₂₈ S ₂ O ₈ Na ₂	More than 500.0			
	C ₂₅ F ₁₇ H ₃₂ S ₃ O ₁₃ Na ₃	More than 500.0			

^{a)} Half effective concentration
^{b)} Perfluorooctanesulfonic acid

Table 4. Surface tension of the PFOS sodium salt and the PFOS's alternatives

Chemical	Surface tension (mN/m)
PFOS ^{a)} sodium salt	C ₈ F ₁₇ SO ₃ Na 46.2 (STD ^{b)} ; 0,10)
PFOS's alternatives	C ₁₅ F ₉ H ₂₁ S ₂ O ₈ Na ₂ 23.4 (STD; 0,15)
	C ₁₇ F ₉ H ₂₅ S ₂ O ₈ Na ₂ 27.3 (STD; 0,32)
	C ₂₃ F ₁₈ H ₂₈ S ₂ O ₈ Na ₂ 20.9 (STD; 0,12)
	C ₂₅ F ₁₇ H ₃₂ S ₃ O ₁₃ Na ₃ 28.2 (STD; 0,19)

^{a)} Perfluorooctanesulfonic acid
^{b)} Standard deviation

벼룩의 유영저해 확인결과를 통계프로그램(probit analysis program)에 적용해본 결과 PFOS sodium salt의 24시간 EC₅₀은 86.3 mg/L (95% 신뢰한계 78.1~95.1 mg/L)이었으며 48시간 EC₅₀은 54.5 mg/L (95% 신뢰한계 47.7~62.1 mg/L)로 물벼룩에 대한 급성독성이 상당히 높은 것으로 확인되었다. 이와 같은 결과는 참고문헌에서 제시하고 있는 시험결과와 거의 일치하였다(24시간 EC₅₀ 94.3 mg/L, 48시간 EC₅₀ 50.9 mg/L¹⁰⁾). 반면 4종의 대체물질(C₁₅F₉H₂₁S₂O₈Na₂, C₁₇F₉H₂₅S₂O₈Na₂, C₂₃F₁₈H₂₈S₂O₈Na₂, C₂₅F₁₇H₃₂S₃O₁₃Na₃)은 500.0 mg/L 농도에서 예비시험과 본시험 모두 유영저해 증상이 전혀 나타나지 않아 물벼룩에 대한 급성독성이 거의 없는 것으로 확인되었다(Table 3).

3.3. 표면장력

표면장력측정 결과 4종의 대체물질은 모두 PFOS sodium salt (46.2 mN/m) 및 탈이온수(68.9 mN/m) 보다 상당히 우수한 표면장력을 갖고 있는 것으로 확인되었다. C₂₃F₁₈H₂₈S₂O₈Na₂의 표면장력은 20.9 mN/m로 PFOS sodium salt에 비해 55% 더 우수하고, 대체물질 중에 가장 좋은 표면장력을 갖고 있는 것으로 확인되었다. C₁₅F₉H₂₁S₂O₈Na₂ (23.4 mN/m), C₁₇F₉H₂₅S₂O₈Na₂ (27.3 mN/m) 및 C₂₅F₁₇H₃₂S₃O₁₃Na₃ (28.2 mN/m)은 PFOS sodium salt 보다 각각 49%, 41%, 39% 더 우수한 것으로 확인되었다.¹¹⁾

4. 결론

창원대와 공동으로 개발한 4종의 대체물질(C₁₅F₉H₂₁S₂O₈Na₂, C₁₇F₉H₂₅S₂O₈Na₂, C₂₃F₁₈H₂₈S₂O₈Na₂, C₂₅F₁₇H₃₂S₃O₁₃Na₃)은 모두 미생물분해시험, 물벼룩급성독성 및 표면장력측정 결과 PFOS sodium salt인 C₈F₁₇SO₃Na 보다 상당히 우수한 특성을 갖는 것으로 확인되었으므로 PFOS 대체물질로 활용할 수 있는 가능성이 충분한 것으로 판단된다. 특히 3종의 대체물질(C₁₅F₉H₂₁S₂O₈Na₂, C₂₃F₁₈H₂₈S₂O₈Na₂, C₂₅F₁₇H₃₂S₃O₁₃Na₃)은 미생물분해율이 15.8~21.6%로 상대적으로 높고, 물벼룩 급성독성과 표면장력측정 결과가 PFOS sodium salt 보다 매우 우수하여 PFOS 대체물질로 활용 가능성이 매우 높은 것으로 판단된다.

4.1. 미생물분해시험

PFOS sodium salt인 C₈F₁₇SO₃Na은 28일 동안 미생물에 의한 분해가 전혀 이루어지지 않았으나 대체물질 4종은 6.4~21.6% 분해가 이루어졌다. 탄소를 PFOS에 비해 17개 증가시키고, 불소를 동일하게 유지한 C₂₅F₁₇H₃₂S₃O₁₃Na₃의 분해율이 21.6%로 대체물질 중에 가장 높았다. 탄소를 PFOS 대비 7개 늘리고 불소를 8개 감소시킨 C₁₅F₉H₂₁S₂O₈Na₂과 탄소와 불소를 각각 15개, 1개 증가시킨 C₂₃F₁₈H₂₈S₂O₈Na₂의 분해율도 각각 20.5%, 15.8%로 어느 정도 분해가 이루어지는 것으로 확인되었다. C₁₇F₉H₂₅S₂O₈Na₂의 분해율은 6.4%로 대체물질 중에서 분해율이 가장 낮았다.

4.2. 물벼룩급성독성

PFOS sodium salt인 C₈F₁₇SO₃Na의 48시간 EC₅₀은 54.5 mg/L(95% 신뢰한계 47.7~62.1 mg/L)로 물벼룩에 대한 독성이 있는 것으로 확인되었다. 반면 4종의 대체물질은 모두 500.0 mg/L 농도에서도 유영저해 증상이 전혀 나타나지 않아 물벼룩에 대한 급성독성이 거의 없는 것으로 확인되었다.

4.3. 표면장력

PFOS sodium salt인 C₈F₁₇SO₃Na의 표면장력은 46.2 mN/m로 확인되었다. 대체물질 중 C₂₃F₁₈H₂₈S₂O₈Na₂의 표면장력은 20.9 mN/m로 PFOS sodium salt에 비해 55% 더 우수한 것으로 나타났다. 나머지 3종의 대체물질(C₁₅F₉H₂₁S₂O₈Na₂ 23.4 mN/m, C₁₇F₉H₂₅S₂O₈Na₂ 27.3 mN/m, C₂₅F₁₇H₃₂S₃O₁₃Na₃ 28.2 mN/m)도 모두 PFOS sodium salt 보다 우수한 표면장력을 갖고 있었다.

Acknowledgement

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

References

1. Sanderson, H., Boudreau, T. M., Mabury, S. A. and Solomon, K. R., "Impact of perfluorooctanoic acid on the structure of the zooplankton community in indoor microcosms," *Aquat. Toxicol.*, **62**(3), 227~234(2003).
2. Kannan, K., Choi, J., Iseki, N., Senthilkumar, K., Kim, D. H. and Giesy, J. P., "Concentration of perfluorinated acids in liver of birds from Japan and Korea," *Chem.*, **49**(3), 225~236(2002).
3. Peden-Adams, M. M., EuDaly, J. G., Dabra, S., EuDaly, A., Heesemann, L., Smythe, J. and Keil, D. E., "Suppression of humoral immunity following exposure to perfluorinated insecticide sulfluramid," *J. Toxicol. Environ. Health A*, **70**(13), 1130~1141(2007).
4. Liu, C., Yu, K., Shi, X., Wang, J., Lam, P. K. S., Wu, R. S. S. and Zhou, B., "Induction of oxidative stress and apoptosis by PFOS and PFOA in primary cultured hepatocytes of freshwater tilapia (*Oreochromis niloticus*)," *Aquat. Toxicol.*, **82**(2), 135~143(2007).
5. Qazi, M. R., Xia, Z., Bogdanska, J., Chang, S. C., Ehresman, D. J., Butenhoff, J. L., Nelson, B. D., Depierre, J. W. and Abedi-Valugerdi, M., "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 α)," *Toxicol.*, **260**(1-3), 68~76(2009).
6. Korea Ministry of Government Legislation. Enforcement Decree of the Perstence Organic Pollutants Control Act, Article 2; 2015 Mar 24 Available from: [http://www.law.go.kr/lsSc.do?menuId=0&subMenu=&query=%EC%\(Korean\)](http://www.law.go.kr/lsSc.do?menuId=0&subMenu=&query=%EC%(Korean)).
7. Bodduri, V. D. V., Chirumarry, S., Lim, J.-M., Lee, Y.-I., Jang, K., Choi, B.-I., Chung, S.-Y. and Shin, D.-S., "Synthesis and properties of hemifluorinated disodium alkanesulfonates," *J. Fluorine Chem.*, **163**, 42~45(2014).
8. NIER, National Institute of Environmental Research Notification (Regulation on test methods for chemicals). Available from: http://www.nier.go.kr/NIER/cop/bbs/selectNoLoginBoardList.do? bbsId=BBSMSTR_000000000031&nntId=0&bbsTyCode=BBST06&bbsAttrbCode=BBSA03&authFlag=Y&pageIndex=1&menuNo=15001&searchCnd=0&searchWrd=%ED%99%94%ED%95%99%EB%AC%BC%EC%A7%88.
9. 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).
10. Kim, K. T., Cho, J. G., Yoon, J. H., Lee, C. W., Choi, K. H., Kim, H. M. and Ryu, J. S., "Toxicity Evaluation of Perfluorinated Compounds Using *Daphnia magna*," *Environ. Health & Toxicol.*, **25**(2), 153~159(2010).
11. Choi, B.-I., Na, S.-H., Son, J.-H., Shin, D.-S., Ryu, B.-T. and Chung, S.-Y., "Biodegradation test of the alternatives of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and PFOS salts," *J. Environ. Health Sci.*, **42**(2), 112~117(2016).