

굴포천에 서식하는 어류체내 과불화화합물 농축특성

조천래, 조재구, 엄익춘, 이병천, 김수진, 최경희, 윤준현*

국립환경과학원 위해성평가연구과

Bioconcentration of Perfluorinated Compounds in Fish from Gulpo Stream

Chonrae Cho, Jae-Gu Cho, Ig-chun Eom, Byoung-cheun Lee, Sue-jin Kim
Kyunghee Choi and Junheon Yoon*

Risk Assessment Divison, National Institute of Environmental Research

ABSTRACT

During the last decade, perfluorinated compounds (PFCs) have gained more attention due to their toxicity and global distribution. The aim of this study was to examine the distribution and bioaccumulation of perfluorinated compounds (PFCs) in aquatic wildlife effected from a sewage treatment plant. The concentrations of 12 PFCs were determined in water, sediment and fish samples. PFOS were predominantly detected in both ambient environment and fish. In fish, the concentration of PFCs in blood was the highest (i.e., 112.47 ng/mL wet-wt. PFOS) in comparison to other tissues. However, PFOA and PFHpS were highly detected in gonad as 3.87 and 4.58 ng/g wet-wt., respectively. The bioconcentration factor (BCF) of PFCs was greatest in the blood > liver ≧ gonad > kidney > gill, and lowest in the muscle tissue. The BCFs of PFUnDA (39,000), PFDA (2,700) and PFOS (1,100) were rated as high values based on wet weight concentration. BCFs increased with increasing the length of the perfluoralkyl chain.

Key words : Perfluorinated compounds (PFCs), Perfluorooctanoic acid (PFOA), Perfluorooctane sulfonate (PFOS), Sewage treatment plant (SWTP), Bioconcentration factor (BCF)

서 론

과불화화합물(Perfluorinated Compounds: PFCs)은 인위적으로 합성된 물질로서 탄소와 불소사이의 강력한 공유결합으로 인하여 열화학적으로 매우 안정하며, 산과 염기와도 반응하지 않는다(Giesy

and Kannan, 2001). 또한, 물과 기름에 반발하는 독특한 물리화학적 특성으로 인하여 다양한 산업분야와 소비자제품에 이용되어져 왔다(OECD, 2002; de Voogt *et al.*, 2006). 과불화화합물은 테플론과 같은 불소고분자, 종이컵, 음식용기의 코팅제, 반도체 세척, 카페트의 오염방지제, 금속도금, 포장지 및 코팅 첨가제 등과 같이 다양한 용도로 사용되고 있으며, 석유계열 제품으로 인한 화재 진화용 소방용 거품의 성분으로도 이용되고 있다(Begley *et al.*, 2005; Mawn *et al.*, 2005). 과불화화합물이 환경 중에 유입

접수일: 2010년 5월 17일, 채택일: 2010년 9월 15일
* To whom correspondence should be addressed.
Tel: +82-32-560-7175, Fax: +82-32-568-2037
E-mail: soiljh@korea.kr

되면 광분해, 생분해 등이 거의 일어나지 않으므로 잔류성이 높고, 장거리 이동이 가능하여 오염원이 전혀 존재하지 않는 극지방이나 대양에서도 검출되고 있다(Giesy and Kannan, 2001; Yamashita *et al.*, 2008). 과불화화합물과 관련된 연구는 2000년대 초반부터 생체내에 축적성, 유해성 및 위해성의 영향이 알려지면서 선진국을 중심으로 본격적인 연구가 진행되어 왔다. 2000년 5월에 PFOS와 관련된 최대 생산업체인 3M 사는 이 물질에 대하여 단계적인 삭감을 선언하였으며, 유럽연합, 캐나다, 미국, 일본 등의 국가에서는 과불화화합물 중 PFOS에 대한 규제를 실시하기에 이르렀다(Yeung *et al.*, 2009). 2009년 5월에 개최된 제4차 스톡홀름 협약 당사국 총회에서 과불화화합물 중 PFOS와 그 염류 그리고 per-fluorinated octane sulfonyl fluoride (PFOSF)를 POPs 목록에 포함시키는 것에 합의하였다(UNEP, 2009). 과불화화합물이 환경 중으로 유입되는 경로에 대한 연구는 주로 수계를 중심으로 이루어지고 있다(Hansen *et al.*, 2002; Saito *et al.*, 2003; Senthilkumar *et al.*, 2007). 현재까지 연구결과를 보면 표층수 중 과불화화합물의 대부분은 제조시설이나 하·폐수 종말처리장으로부터 유입되는 것으로 알려져 있다(Hansen *et al.*, 2002; Simcik and Dorweiler, 2005; Murakami *et al.*, 2008). 특히 하·폐수종말처리장은 점오염원으로 주목되고 있어 처리장 방류수를 이용하여 과불화화합물의 거동에 대해 직접적으로 연구가 이루어지기도 했다(Schultz *et al.*, 2006a, b; Sinclair and Kannan, 2006; Loganathan *et al.*, 2007). 본 연구에서는 과불화화합물의 대표적인 점 오염원으로 알려져 있는 하수종말처리장 주변 하천을 대상으로 하천수와 퇴적물 및 어류체내에서 과불화화합물의 잔류농도 특성을 조사하였으며, 어류의 기관별 생물농축 특성을 분석하여, 생물체에 미치는 영향을 파악하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 시료채취

하천수와 퇴적물 시료는 2009년에 3월에 하수처리장의 최종방류수가 유입되는 굴포천에서 채취하였으며, 생물시료는 3월과 5월에 각각 채취하였다. 굴포천은 한강 하류부에 위치한 한강 지류로서 인

천광역시 남동구 간석동에 위치한 철마산에서 북쪽 인천광역시 계양구 도심지와 공단지대를 관류한 뒤 부천시를 통과하여 경기도 김포시 고촌동 신곡리 신곡 양·배수장에 이르는 유로연장 20.73 km의 소규모하천이다(홍준범 등, 2004). 굴포천의 중하류 부근에 위치한 하수처리장은 약 172만명 인구에 대하여 하수 900,000톤/day, 분뇨 500톤/day, 재이용 45,000톤/day을 처리하는 용량을 보유하고 있다. 주요처리공법은 1단계 고도처리(DeNiPho)법, 2단계 고도처리(4-Stage BNR)법이며, 재이용시설의 경우 생물막여과공법을 이용하고 있으며, 평균 770,000톤/day를 처리하여 한강의 지류인 굴포천으로 최종 방류하고 있다(한국환경산업기술원, 2009). 하천수는 최종방류구를 중심으로 상류(박촌1교)와 하류(당미교)로부터 채취하였다. 하천수 시료의 채취용기로는 메탄올과 초순수로 미리 세척한 1L용량의 폴리프로필렌(PP) (Nalgene, USA)재질의 시료병을 사용하였다. 시료는 채취 즉시 4°C 이하로 보관하여 실험실로 옮겨서 분석하였다. 어류시료 채취는 방류구를 기준으로 하류에 위치한 지역에서 낚시를 이용하여 개별 채집하였다. 어류는 채집 즉시 채집한 장소의 하천수와 함께 실험실로 운반하여 살아 있는 상태로 혈액을 채취하였고, 마취제(MS-222)를 이용하여 마취 후 해부하여 조직별로 분류하여 50 mL PP (Falcon, USA) 원심관에 담아 분석시까지 -20°C에 보관하였다. 퇴적물시료는 생물시료를 채취한 지점과 동일한 곳에서 채취하였으며, 약 200g을 표층으로부터 채취하여 메탄올과 물로 미리 세척한 500 mL PP 병에 담아 분석시까지 -20°C에 보관하였다. 모든 시료는 채취와 보관과정에서 일어날 수 있는 과불화화합물의 오염을 막기 위해 불소 고분자로 만들어지거나 코팅되어 있는 기구는 사용하지 않았다. 또한, 과불화화합물의 흡착을 배제하기 위해 유리재질의 기구를 사용하지 않았다(Hansen *et al.*, 2002).

2. 시 약

시료의 정성과 정량을 위해 사용한 내부표준물질은 $^{13}\text{C}_4$ -PFOS (Sodium perfluoro-1-[1,2,3,4- $^{13}\text{C}_4$]octane sulfonate)와 $^{13}\text{C}_4$ -PFOA (Perfluoro-n-[1,2,3,4- $^{13}\text{C}_4$] octanoic acid)를 Wellington Laboratories (Wellington Laboratories, Canada)로부터 구입하여 사용하였다. 추출과 고성능액체크로마토그래피(High

Performance Liquid Chromatography: HPLC)의 이동상으로 사용한 용매인 메탄올과 물(J.T. Baker, USA)은 HPLC grade를 사용하였으며, 이동상의 완충용액으로 사용한 ammonium acetate (Junsei, Japan)는 특급시약을 사용하였다. 정량분석을 위해 사용한 표준물질은 Wellington Laboratories사로부터 50 mg/L 농도의 11종의 과불화화합물을 구입하여 혼합하여 사용하였다. 생물추출에 사용한 Tetrabutylammonium hydrogen sulfate (TBA) (Sigma-Aldrich)는 97%의 시약을 사용하였고, Sodium carbonate (Kanto, Japan)는 GR급을 사용하였다. 추출용매로 사용된 MTBE (Methyl tertiary buthyl ether, J.T. Baker, USA)는 HPLC 급을 사용하였으며, pH 조절을 위해 사용한 NaOH (Fluka, Germany)는 $\geq 97\%$ 의 시약을 각각 구입하여 사용하였다.

3. 과불화화합물 추출

물과 퇴적물 시료의 전처리에는 조천래 등(2009)의 방법을 적용하였다. 하천수는 흔들리지 않게 놓아둔 후 침전물과 부유물이 포함되지 않도록 500 mL를 취하여 분석용 시료로 하였다. 고상 추출을 위하여 시료에 내부표준물질로 $^{13}\text{C}_4$ -PFOA와 $^{13}\text{C}_4$ -PFOS를 각각 5 ng씩 첨가한 후 정량펌프(Ismatec MCP 8channel, Switzerland)를 이용하여 분당 3 mL의 속도로 고상카트리지(Solid Phase Extraction: SPE)인 HLB (Waters Oasis[®] HLB 3 cc 60 mg, USA)에 포집하였다. 고상카트리지는 메탄올 6 mL와 초순수 6 mL로 활성화 시킨 후 사용하였다. 시료를 통과시킨 고상카트리지는 40% 메탄올을 흘려 정제한 다음에 진공펌프를 이용하여 남아있는 수분을 제거하였다. 카트리지에 포집된 분석대상 물질은 100% 메탄올 6 mL로 용출 후 진공원심농축기(Genevec EZ-2, UK)를 이용하여 건조시켰다. 건조된 시료에 메탄올 1 mL를 넣어 회전식진탕기로 30초간 혼합하여 주사기(Henke sass wolf, luer 3 mL, Germany)와 결합된 0.22 μm 나일론 필터(Teknokroma, Germany)로 여과하여 분석시료로 하였다.

퇴적물 시료는 후드 내에서 풍건한 시료 5 g을 분석하였으며, 고-액 추출법을 적용하였다. 시료를 50 mL PP 원심관에 넣고 물시료와 동일하게 내부표준 물질을 첨가한 후, 메탄올 20 mL를 추출용매로 초음파추출장치(Branson 8510, USA)를 이용하여 30 분간 추출하였다. 추출된 용매는 원심분리하여 상등

액을 새로운 50 mL PP 원심관에 모았다. 이과정은 한번 더 반복하였다. 추출한 용매를 모아 진공원심농축기(Genevec EZ-2, UK)를 이용하여 1~2 mL까지 농축하여 새로운 15 mL PP 튜브에 메탄올을 이용하여 옮겨 담고 진공원심농축기를 이용하여 건조하여 수질시료와 동일하게 처리하였다.

채취한 어류의 혈액시료와 조직(간, 신장, 근육, 아가미, 생식소)시료의 전처리는 이온쌍추출법(ion-pair extraction method)을 적용하였다(Giesy and Kannan, 2001). 시료는 균질기(T25 IKA, Germany)로 균질화한 후 습시료 상태로 추출하였다. 약 1 mL의 혈액시료와 1 g의 조직시료를 각각 15 mL PP 원심관에 옮긴 후 초순수 2 mL를 넣고 회전식 진탕기(Yellowline IKA, USA)로 혼합하였다. 혼합이 끝난 시료는 내부 표준물질로 $^{13}\text{C}_4$ -PFOA와 $^{13}\text{C}_4$ -PFOS를 각각 5 ng씩 첨가한 후, pH를 10으로 조절한 0.5 M TBA solution 1 mL, 0.25 M Sodium carbonate buffer 용액 2 mL를 넣고 MTBE 5 mL를 추출 용매로 30분간 진탕 추출하였다. 3,500 rpm에서 25분간 원심분리하여 얻은 상층액을 새로운 15 mL PP 원심관에 4 mL까지 옮겨 담은 다음 진공원심농축기를 이용하여 MTBE 용매를 증발 건조시켰다. 건조한 시료는 메탄올 1 mL를 가하여 회전식진탕기로 재용해한 후 0.22 μm 나일론 필터로 여과하여 분석용 시료로 사용하였다.

4. 과불화화합물 기기분석

시료의 정량분석은 동위원소 내부표준물질을 시료에 첨가하여 농도비와 면적비로 나타난 검량선에 적용하여 정량하는 내부표준법을 사용하였다. 분석에 사용한 장비는 고성능 액체크로마토그래프와 삼중사중극자 질량분석기(triple-quadrupole mass spectrometer)를 연결한 형태의 HPLC-MS/MS를 사용하였다. HPLC는 Waters사의 Alliance 2695를 사용하였고 질량분석기는 Quattro micro API (micromass, USA)를 사용하였다. 주입한 시료의 양은 10 μL 였으며, 분석 컬럼은 100 \times 2.1 mm (5 μm) Thermo Betasil[®] C₁₈을 사용하였고, 오염방지를 위한 컬럼은 Agilent사의 Zorbax Eclipse XDB-C₈ 2.1 \times 12.5 mm 5 μm 을 사용하였다. 이동상은 300 $\mu\text{L}/\text{min}$ 의 속도로 흘러주었고 컬럼오븐의 온도는 35°C로 고정하였다. 이동상은 2 mM의 ammonium acetate와 메탄올을 이용하여 시간에 따라 비율을 변화시키는 방법을 사용

하였다. 비율은 시작 시에 메탄올의 비가 10%, 0.1 분 후에 30%, 7분 후에 75%, 10분 후에 100%에서 12분까지 유지한 후 비율을 줄여 20분에 10%가 되도록 하였다.

1) 과불화화합물의 정성과 정량

과불화화합물의 정성분석을 위하여 표준물질과 시료의 머무름 시간을 비교하였고, 특정 질량의 이온만을 선택하여 이중으로 검출하는 방법인 다중반응모니터링방법(multiple reaction monitoring mode; MRM)을 이용하였다. MRM은 1차 이온화에서 생성된 특정한 parent 이온을 대상으로 collision cell에서 2차 에너지충격으로 daughter 이온을 생성하게 하여 이중으로 질량을 측정하는 방식이다. 총 12종의 과불화화합물을 분석하였으며, 각 물질별 MRM은 다음과 같다: PFBS (Perfluorinated butane sulfonate) 299 > 99, PFHxS (Perfluorinated hexane sulfonate) 399 > 99, PFHpS (Perfluorinated Heptane sulfonate) 449 > 99, PFOS (Perfluorinated octane sulfonate) 499 > 99, PFDS (Perfluorinated decane sulfonate) 599 > 99, $^{13}\text{C}_4$ -PFOS 503 > 99, PFOSA (Perfluorinated octane sulfonyl amide) 498 > 78, PFHxA (Perfluorinated Hexanoic acid) 313 > 269, PFOA (Perfluorinated octanoic acid) 369 > 169, $^{13}\text{C}_4$ -PFOA 372 > 172, PFNA (Perfluorinated nonanoic acid) 463 > 219, PFDA (Perfluorinated decanoic acid) 513 > 469, PFUnDA (Perfluorinated undecanoic acid) 563 > 519, PFDODA (Perfluorinated dodecanoic acid) 613 > 569. 검량선은 첨가된 표준물질의 농도와 피크 면적을 내부표준물질의 면적비를 이용하여 작성하였으며, 정량은 측정용 시료의 분석대상 물질의 피크 면적을 내부표준물질의 면적과 비교하는 내부표준법을 이용하였다. 검량선은 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 ng/mL의 농도로 제조된 표준용액에 대한 1차 직선식을 이용한 검량선을 작성하였다. 검량선은 분석할 때마다 새로 작성하여 사용하였으며, 각 성분별 검량선의 상관계수(r^2)는 각 물질별로 0.99 이상의 높은 상관관계를 보였다.

2) 과불화화합물의 검출한계 및 회수율

시료의 검출한계는 공시료 또는 시료 noise의 3배 값으로 산정하였다. 시료 중의 면적을 검정공식에 적용하여 농도를 구한 후 수질시료의 경우 500 mL, 퇴적물시료의 경우 5g과 생체시료의 경우 1g

을 적용하여 검출한계를 산출하였다. 본 실험에서 LOD (Limit of detection)는 하천수시료의 경우 0.3~1.0 ng/L, 퇴적물의 경우 0.1~0.2 ng/g dry-wt.의 값을 보였다. LOQ (Limit of Quantitation)는 물시료의 경우 1.4~4.2 ng/L, 퇴적물시료의 경우 0.3~0.8 ng/g dry-wt.의 값을 보였다. 회수율은 분석대상 시료마다 분석전에 정량분석을 위해 투입한 5 ng의 내부표준물질인 $^{13}\text{C}_4$ -PFOS와 $^{13}\text{C}_4$ -PFOA를 통해 구하였다. $^{13}\text{C}_4$ -PFOS의 경우 하천 표층수 시료에서 $90.5 \pm 13.0\%$ (평균±표준편차)의 회수율을 보였으며, 퇴적물시료는 $104.9 \pm 18.8\%$ 의 회수율을 보였다. $^{13}\text{C}_4$ -PFOA의 경우 하천수에서 $108.7 \pm 24.0\%$, 퇴적물시료에서 $130.8 \pm 26.9\%$ 의 회수율을 보였다. 하천 표층수, 퇴적물에서 $^{13}\text{C}_4$ -PFOA의 회수율이 평균 회수율에 비해 다소 높은 특성을 보이고 있으나, 전반적으로 만족할 만한 회수율을 보였다. 생물시료의 검출한계는 바탕농도를 측정된 잉어의 혈액, 간, 근육 시료에 5 ng/g의 표준물질을 첨가하고 분석하여 산출하였다. 분석결과 LOD는 0.4~1.53 ng/g의 값을 보였으며, LOQ의 값은 1.38~4.59 ng/g의 값을 보였다. 생물시료의 회수율은 물질별로 많은 차이를 보이고 있었으며, 특히 PFBS의 경우 근육, 혈액과 간에서 각각 $27.5 \pm 4.5\%$, $22.9 \pm 2.9\%$, $22.9 \pm 4.8\%$ 로 가장 낮은 값을 보였으며, PFUnDA의 경우 근육, 혈액과 간에서 각각 $117.9 \pm 6.7\%$, $94.7 \pm 6.7\%$, $133.7 \pm 7.9\%$ 로 가장 높은 값을 보였다. 분석대상물질의 경우 상대적으로 분자시슬의 길이가 짧을수록 회수율이 낮은 것으로 나타났으며, 차후 이에 대한 검토가 이루어져야 할 것으로 판단 된다. 하지만, 정량분석을 위한 내부표준물질로 첨가한 $^{13}\text{C}_4$ -PFOS와 $^{13}\text{C}_4$ -PFOA를 통해 분석한 회수율의 경우 근육에서는 $^{13}\text{C}_4$ -PFOA와 $^{13}\text{C}_4$ -PFOS가 각각 $84.4 \pm 2.9\%$, $78.3 \pm 6.1\%$ 를 보였다. 혈액에서는 $^{13}\text{C}_4$ -PFOA와 $^{13}\text{C}_4$ -PFOS가 각각 $75.0 \pm 5.1\%$, $73.9 \pm 6.4\%$ 를 보였다. 간에서는 $^{13}\text{C}_4$ -PFOA와 $^{13}\text{C}_4$ -PFOS가 각각 $73.6 \pm 5.8\%$, $80.4 \pm 4.9\%$ 를 보였으며 생체 시료 중의 내부표준물질의 회수율은 모두 60% 이상의 값을 보여 만족할 만한 값을 보였다. 기기의 감도와 편차를 확인하기 위하여 10개의 시료마다 5 µg/L의 표준용액과 추출에 사용된 메탄올을 측정하여 바탕값에서 농도를 연속적으로 확인한 후 감도와 바탕값의 이상 유무를 확인한 후 결과값을 산정하였다.

5. 단백질 정량

과불화화합물의 어류체내 잔류농도와 단백질 간의 상관성을 비교하기 위해 각 조직내의 단백질함량을 측정하였다. 단백질 정량을 위해 적출한 각 장기의 일부를 취해 무게를 측정하여 1:10 (w/w)에 해당하는 0.1 M PBS (phosphate buffered saline) buffer (pH 7.2)를 넣어 균질화 시킨 후, 4°C에서 10,000 g로 10분간 원심분리 후 상등액을 수집하여 사용하였다. 정량은 Bradford Method (Bradford, 1976)를 따랐으며 BSA (bovine serum albumin)를 이용하여 595 nm에서 측정하였다.

결과 및 고찰

1. 하천수 및 퇴적물 중 과불화화합물 잔류농도

외인성 화학물질이 수계환경으로 유입되면 수서생물체는 직접적으로 화학물질에 노출된다. 그 중 일부는 고농도로 생물체내에 축적되는데, 이러한 생물 농축현상은 먹이를 포함한 주변 환경보다 생물체내의 화학물질 농도가 더 높아지는 결과를 가져온다. 특히 수서생물의 경우 생물농축은 생체내 화학물질의 농도가 수계중의 농도보다 높아지는 과정이다. 이러한 특성을 파악하기 위해 대상어류의 각 조직별 농도를 분석하는 것도 중요하지만 서식하는 하천의 물과 퇴적물에서의 농도를 분석하는 것도 매우 중요한 사항이다. Table 1은 어류 채집장소를 기준으로 상류와 하류에서 과불화화합물의 농도를 측정된 결과이다. 하천수 중에서 하수처리장의 상류지역의 PFOS와 PFOA 농도가 하류보다 낮았다. 그러나 PFNA와 PFDA의 경우에는 상

류지역(1.6, 2.1 ng/L)이 하류지역(0.6, 1.6 ng/L)에 비하여 오히려 높은 농도를 보였다. 이러한 경향은 유입되는 방류수(0.9, 1.2 ng/L)의 농도가 상류지역보다 낮아 희석되었기 때문으로 판단된다. 어류시료를 채집한 하류지역에서 PFOS는 조사대상 물질 중에서 물(53.6 ng/L)과 퇴적물(2.19 ng/g dry-wt.)에서 가장 높은 농도를 보였으며, 다음으로 PFOA가 물과 퇴적물에서 각각 12.4 ng/L, 1.07 ng/g dry-wt.로 높은 농도를 보였다. 조사지역의 PFOS의 농도를 조천래 등(2009)의 결과와 비교하면 울산, 시화, 여수 산업단지 지역의 하천(평균 117.2 ng/L)이나 폐수처리장 방류수(평균 215.7 ng/L)의 중간 수준의 농도를 보였다. 그러나 일반하천(평균 5.4 ng/L)과 비교해서는 약 10배 정도 높은 농도였다. PFOA의 농도수준은 방류수(평균 1,055.2 ng/L)와 산업단지지역의 하천(평균 33.5 ng/L)보다 낮고, 일반하천(평균 10.2 ng/L)에서 검출되는 농도수준을 보였다. 퇴적물 중의 PFOS 농도는 국내 산업단지(평균 1.61 ng/g dry-wt.)나 일반지역(평균 0.11 ng/g dry-wt.)에 비해 상대적으로 높은 농도수준을 보였다. 퇴적물 중의 PFOA는 산업단지지역(평균 0.26 ng/g dry-wt.)에 비해서는 약 5배, 일반지역(평균 0.09 ng/g dry-wt.)에 비해서는 약 10배 이상의 농도를 보였다. 대체로 굴포천의 PFOS, PFOA 농도는 다른 일반지역에 비해서는 상대적으로 높은 농도수준이었으며, 타 지역의 공단지역 하천이나 하·폐수처리장의 방류수의 수준과 유사하거나 소폭 낮은 수준을 보이고 있었다. 퇴적물 중의 농도는 일반하천이나 공단지역의 하천퇴적물 중의 농도에 비해 상대적으로 높은 수준을 보였다. Fig. 1에서는 굴포천의 상류와 하류에서 검출된 과불화화합물의 성분별 농도비를 나타내었다. 하천수에서 PFOS가 약 70% 이

Table 1. Concentrations of PFCs in water and sediment of Gulpo stream (March, 2009)

		PFBS	PFHxA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDODA	PFHpS	PFOS	PFDS	PFOSA
Water (ng/L)	Upper stream	nd ¹	nd	9.7	1.6	2.1	nd	nd	nd	39.4	nd	nd
	SWTP drainage	nd	nd	8.9	0.9	1.2	nd	nd	nd	50.2	nd	nd
	Down stream	nd	nd	12.4	0.6	1.6	1.0	nd	1.2	53.6	nd	nd
Sediment (ng/g-dry)	Down stream	nd	nd	1.07	0.08	0.18	0.26	0.46	nd	2.19	nd	nd
Down stream sediment/ water(L/kg) ratio		- ²	-	86	133	112	260	-	-	41	-	-

nd¹: not detected, -²: not analyzed

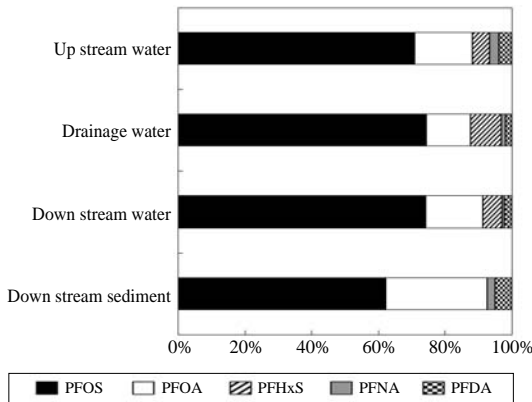


Fig. 1. Composition profile of PFCs in surface water and sediment from Gulpo stream.

상을 차지하고 있었으며, PFOA, PFHxS, PFDA, PFNA의 순으로 나타났다. 약 2 km 구간으로 구분된 상·하류 조사지점의 시료에서 주요 과불화화합물이 차지하는 비율은 큰 차이가 나타나지 않았다. 퇴적물에서 PFOS의 비율은 약 60% 정도의 수준이었으며, PFOA의 비율은 약 30%로서, 하천수에서 보인 약 15% 비율에 비해 상대적으로 높게 나타났다.

하천을 대상으로 과불화화합물의 분포 경향을 연구한 결과를 보면 PFOS와 PFOA가 주요 과불화화합물의 성분으로 검출되고 있으나 연구지역에 따라 PFOA와 PFOS가 서로 다른 비율로 검출되는 것으로 알려져 있다. 이러한 결과는 대상 하천에 유입되는 오염원의 종류에 따른 영향이 가장 큰 것으로 알려져 있다(So *et al.*, 2004; Yeung *et al.*, 2009). 물과 퇴적물의 과불화화합물 농도를 비교한 결과 퇴적물의 농도가 물에서의 농도에 비하여 상대적으로 높았다. 카르복실 계열인 PFUnDA는 물과 퇴적물의 비율은 260 정도로 가장 높은 값을 보였으며, PFOA는 90 정도의 값을 보였으며, 설폰네이트 계열의 PFOS는 약 40 정도의 값을 보였다. Becker *et al.* (2008)의 연구결과에 의하면, PFOA에 대해 퇴적물과 물의 분배비가 1.5~3.0사이의 값을 보이고 있어 본 연구결과와 많은 차이를 보이고 있었다. 반면에 PFOS는 퇴적물과 하천수 간의 분배비가 17~42의 값을 보이고 있어 이번 조사와 유사한 경향을 보이고 있다.

과불화화합물의 퇴적물과 물에서의 분배비를 산

정한 결과 하수처리장과 같이 오염원이 뚜렷한 경우 오염원의 영향으로 인한 조성의 차이가 존재할 것으로 보인다. 본 연구지역의 물과 퇴적물에서 검출된 카르복실 계열의 물질은 설폰네이트 계열의 PFOS보다 낮은 수준이지만 상대적으로 퇴적물에 흡착하는 특성이 큰 것으로 나타났다. 일반적으로 Dioxin, PCBs와 같은 유기할로겐오염물질은 퇴적물 중의 유기물이나 입도와 강한 상관성을 갖는 것으로 알려져 있다. 그러나 같은 할로겐족을 포함하고 있는 과불화화합물의 경우 퇴적물 중의 유기물과의 상관성이 나타나지 않은 것으로 알려져 있다(Higgins and Luthy, 2006). 따라서, Johnson *et al.* (2007)에 의하면 PFOA와 PFOS와 같은 과불화화합물은 퇴적물 표면의 정전기적인 인력이 하천수 중의 pH나 온도 등에 비하여 중요한 퇴적물 흡착 계수로 작용한다는 의견을 제시한 바 있다. 따라서, 과불화화합물에 대해 수계에서 분배와 같은 거동을 논할 때 퇴적물의 표면전하와 같은 물리적인 환경 인자를 고려해야 한다.

2. 어류 체내 과불화화합물 잔류농도 및 생물농축계수

어류 체내 과불화화합물의 잔류농도를 조사하기 위하여 채집한 어류는 붕어(*Carassius auratus*)와 잉어(*Cyprinus carpio*)였다. 먼저 육안으로 채집된 어류의 외형적인 이상 유무를 판별하여, 이상이 없는 개체를 대상으로 혈액, 간, 신장, 아가미, 근육을 해부하여 분석을 실시하였다. 개체의 크기는 체장, 체중을 측정하고 생식소와 간 무게를 측정하여 생식소중량지수(GSI) 및 간중량지수(HSI)를 산출하였다(Table 2). 채집한 어류 중 5월에 채집한 3마리의 붕어 암컷을 통해 얻은 결과를 보면 생식소 중량지수는 0.70~1.09이고, 간 중량지수는 0.30~0.47로 나타났다. 개체의 크기로는 산란이 가능한 크기로 판단되나, 산란시기에 채집한 어류내의 생식소 중량지수가 낮은 것으로 보아 이미 산란이 이루어진 것으로 보였다. 이러한 결과는 3월에 채집한 어류의 생식소 중량지수가 12.63인 것으로 확인할 수 있으며, 일반 하천에서 암컷의 생식소중량지수가 9.01 정도의 평균값을 보인 것에 비해 낮은 것으로부터 알 수 있다. 간중량지수는 3월에 측정된 결과인 3.88, 2.58과 일반하천에서 검출된 평균값인

Table 2. Characteristics of fish in Gulpo stream

Fish	Sampling date	Sex	Total length (cm)	Body length (cm)	Total weight (g)	Liver weight (g)	Gonad weight (g)	GSI ¹	HSI ²
Common carp	Mar 2009	♂	26.5	22.0	265.0	10.281	—	—	3.88
Crucian carp 1		♀	24.5	19.5	281.1	7.258	35.492	12.63	2.58
Crucian carp 2	May 2009	♀	35.0	28.5	620.00	2.405	4.845	0.78	0.39
Crucian carp 3		♀	30.5	25.0	459.20	1.370	3.230	0.70	0.30
Crucian carp 4		♀	24.0	19.0	254.90	1.190	2.770	1.09	0.47

GSI¹: gonadosomatic index=(gonad weight/total weight) × 100; HSI²: hepatosomatic index=(liver weight/total weight) × 100.

3.55와 유사하지만, 5월에 측정된 값은 상대적으로 낮아 산란전후의 시기적인 차이가 있는 것으로 보인다(국립환경과학원, 2006). 생물학적인 자료의 비교에서는 연구대상지역의 특이성은 없는 것으로 보였다.

Table 3에서는 채집한 어류의 각 조직별 과불화화합물의 잔류 농도를 분석한 결과를 나타내고 있다. 검출된 과불화화합물은 동일한 조직에서는 유사한 농도분포를 보였으며, 조직간의 농도는 성분에 따라 많은 차이를 보이고 있었다. 성분별로는 검출대상 물질 12종 중 PFOS, PFOSA, PFOA 등이 70% 이상의 검출빈도를 보였다. PFOS의 조직별 분포결과 혈액에서 상대적으로 높은 농도로 검출되어, 혈액 > 간 > 신장 > 아가미 > 근육 순으로 나타났다. 생체시료에서 과불화화합물의 검출빈도는 성분에 따라 다르지만, 약 40~90%를 보였다. 생체조직 내에서 PFOS 다음으로 높은 농도로 검출된 PFOSA는 퇴적물이나 하천수에서는 검출이 되지 않은 물질이다. PFOSA는 PFOS의 전구물질로 알려져 있는 *n*-ethyl perfluorooctanesulfonamide (*N*-EtFOSA)가 생물체내 대사과정에서 생성되는 중간체로 알려져 있다. 일반적으로 *N*-EtFOSA는 상업적으로 생산되어 바퀴벌레, 흰개미, 개미 등과 같은 유해 곤충을 제거하는 살충제의 원료로도 이용되어 직접 환경 중으로 유입되는 것으로 알려져 있다(Kannan *et al.*, 2002a). 본 연구의 결과에서 PFOS의 농도가 PFOSA에 비해 상대적으로 높았으며, 간 조직에서 검출된 농도를 제외하고 두 물질 간에 양의 상관성을 나타내고 있었다. 하수종말처리장 부근 하천에 대한 다른 연구결과를 보면 하수처리장으로부터 PFOS의 전구물질이 분해·생성되어 하천으로 유입되면 생체 조직내에서 PFOSA가 PFOS에 비해 상대적으로 높은 농도로 검출되기도 한다고

보고한 바 있다(Kannan *et al.*, 2002a). 하지만 본 연구결과를 보면 굴포천은 하천으로부터 어류로 직접적인 PFOSA의 유입은 상대적으로 낮은 것으로 보인다. 10개 이상의 탄소사슬을 갖는 카르복실계열의 PFDA, PFUnDA, PFDoDA는 각각 < 1.9~8.47, < 1.6~8.26, < 1.9~8.04 ng/g wet-wt.의 농도를 보이며, 동일한 조직에서는 유사한 잔류농도를 보이고 있었다. Ye *et al.*(2008)은 미시시피강, 오하이오강, 미조리강에 서식하는 어류로부터 PFDA, PFDoDA, PFUnDA가 각각 평균 1.79, 3.50, 0.84 ng/g wet-wt.의 수준으로 검출되었다고 보고하였는데, 이러한 결과는 본 연구결과와 농도수준이 유사하였다. PFDA, PFDoDA, PFUnDAs는 다른 과불화화합물과 마찬가지로 혈액과 생식소에서 상대적으로 검출빈도가 높았으며, 간과 신장에서는 일부에서만 검출되었으며, 아가미와 근육조직에서는 거의 검출되지 않았다.

과불화화합물의 생물농축성을 판단하기 위하여 생물농축계수를 산정하여 과불화화합물의 물질간 농축특성을 비교하였다. 농축계수의 계산은 생체시료중의 농도를 생물이 서식하는 하천수의 농도로 나눈 값을 이용하였다. 생물농축은 PFOS가 가장 높은 농축성을 보였으며, 탄소수가 9개 이상인 카르복실계열의 과불화화합물들도 생물농축성이 있는 것으로 보고된 바 있다(Martin *et al.*, 2003). 실험실 내 실험결과와 동일하게 환경 중의 시료를 분석한 본 연구결과에서도 8개 이상의 탄소 사슬을 갖는 과불화화합물의 경우 탄소사슬이 길수록 더 높은 생물농축성을 보이는 것으로 나타났다. Table 4와 같이 모든 조직을 대상으로 검출된 생물농축계수를 보면 PFOS의 경우 평균값이 $1,094 \pm 976$ 을 보였으며 혈액에서 가장 높았고, 근육에서 가장 낮은 농축도를 보였다. PFOA의 농축계수는 약 300정도

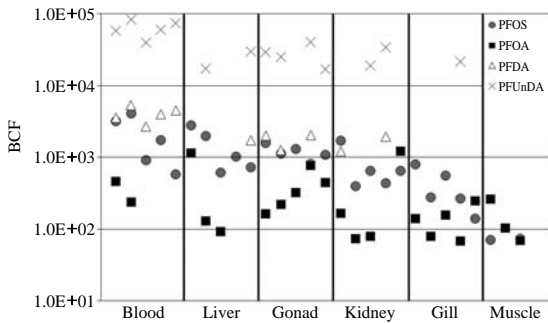
Table 3. Concentrations of PFCs in various tissues of Common carp (*Cyprinus carpio*) and Crucian carp (*Carassius auratus*) (Unit: ng/g wet-wt.)

Classification	Tissues	PFOS	PFOSA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFOA	PFNA	PFHpS	PFHxS	PFDS	PFHxA	PFBS	ΣPFCs
Common carp	Blood	169.86	38.61	5.68	5.77	6.85	5.77	<0.6	0.61	na ¹	<1.3	<1.6	<0.4	233.15
	Liver	149.91	3.75	<1.9	<1.6	<1.9	14.19	<0.6	<0.6	na	<1.3	<1.6	<0.4	167.85
	Kidney	57.94	4.24	<1.9	1.69	2.30	5.52	<0.6	<0.6	na	<1.3	<1.6	<0.4	71.69
	Gill	34.56	5.20	<1.9	<1.6	<1.9	14.94	<0.6	<0.6	na	<1.3	<1.6	<0.4	54.70
	Muscle	7.57	<2.2	<1.9	<1.6	<1.9	3.06	<0.6	<0.6	na	<1.3	<1.6	<0.4	10.63
1st collection May-2009	Blood	218.48	53.88	8.47	8.26	8.04	2.96	<0.6	<0.6	na	1.58	<1.6	<0.4	300.09
	Liver	106.09	5.49	<1.9	1.73	1.98	1.60	<0.6	<0.6	na	<1.3	<1.6	<0.4	116.89
	Gonad	84.55	12.42	3.20	2.94	3.26	2.02	<0.6	<0.6	na	<1.3	<1.6	<0.4	108.39
	Kidney	92.16	2.31	1.93	<1.6	2.70	2.07	<0.6	<0.6	na	<1.3	<1.6	<0.4	98.47
	Gill	42.68	7.64	<1.9	<1.6	<1.9	1.75	<0.6	<0.6	na	<1.3	<1.6	<0.4	52.07
Muscle	3.77	<2.2	<1.9	<1.6	<1.9	3.23	<0.6	<0.6	na	<1.3	<1.6	<0.4	7.00	
Crucian carp 1	Blood	49.01	47.43	4.28	3.94	3.73	<0.8	<0.6	1.29	2.15	<1.3	<1.6	<0.4	111.83
	Liver	32.73	11.76	<1.9	<1.6	<1.9	1.14	<0.6	1.18	0.90	<1.3	<1.6	<0.4	47.71
	Gonad	59.73	<2.2	2.01	2.52	2.89	2.75	<0.6	3.12	1.83	<1.3	<1.6	<0.4	74.85
	Kidney	21.34	6.88	<1.9	<1.6	<1.9	0.92	<0.6	<0.6	<0.6	<1.3	<1.6	<0.4	29.14
	Gill	14.90	8.82	<1.9	<1.6	<1.9	0.99	<0.6	<0.6	<0.6	<1.3	<1.6	<0.4	24.71
Muscle	<1.9	<2.2	<1.9	<1.6	<1.9	1.29	<0.6	1.61	<0.6	<0.6	<1.3	<1.6	<0.4	2.90
Crucian carp 2	Blood	93.75	50.69	6.35	5.94	6.50	<0.8	<0.6	1.76	1.52	<1.3	<1.6	<0.4	166.51
	Liver	54.50	32.66	<1.9	<1.6	<1.9	<0.8	<0.6	<0.6	1.14	<1.3	<1.6	<0.4	88.30
	Gonad	70.04	<2.2	<1.9	<1.6	2.33	3.99	<0.6	6.26	0.60	<1.3	<1.6	<0.4	83.22
	Kidney	34.53	10.97	<1.9	1.88	2.43	0.98	<0.6	0.61	<0.6	<1.3	<1.6	<0.4	51.40
	Gill	30.14	16.36	<1.9	<1.6	<1.9	1.94	<0.6	1.26	<0.6	<1.3	<1.6	<0.4	49.70
Muscle	3.92	<2.2	<1.9	<1.6	<1.9	0.87	<0.6	1.25	<0.6	<0.6	<1.3	<1.6	<0.4	6.04
Crucian carp 3	Blood	31.24	24.47	7.19	7.39	3.34	<0.8	0.99	0.84	0.94	<1.3	<1.6	<0.4	76.40
	Liver	39.29	4.04	2.75	2.99	<1.9	<0.8	<0.6	1.25	1.39	<1.3	<1.6	<0.4	51.71
	Gonad	43.44	<2.2	3.24	3.99	2.08	9.50	<0.6	5.79	1.03	<1.3	<1.6	<0.4	69.07
	Kidney	23.44	3.83	3.09	3.42	2.06	<0.8	<0.6	0.74	<0.6	<1.3	<1.6	<0.4	36.58
	Gill	14.17	5.06	<1.9	2.17	<1.9	0.84	<0.6	1.34	<0.6	<1.3	<1.6	<0.4	23.58
Muscle	<1.9	<2.2	<1.9	<1.6	<1.9	<0.8	<0.6	0.70	<0.6	<0.6	<1.3	<1.6	<0.4	0.70

na¹: not analyzed

Table 4. Bioconcentration factor of PFCs from tissue (mean \pm SD (n: number of detected tissue))

	PFOS (C8)	PFOA (C8)	PFDA (C10)	PFUnDA (C11)
Blood	2098 \pm 316 (5)	352 \pm 80 (2)	3996 \pm 376 (5)	62600 \pm 2581 (5)
Liver	1427 \pm 935 (5)	455 \pm 597 (3)	1719 (1)	23600 \pm 8910 (2)
Gonad	1202 \pm 323 (4)	368 \pm 273 (4)	1760 \pm 437 (3)	31500 \pm 7572 (3)
Kidney	856 \pm 554 (5)	191 \pm 175 (4)	1569 \pm 513 (2)	23300 \pm 9487 (3)
Gill	509 \pm 233 (5)	330 \pm 491 (5)	(0)	21700 (1)
Muscle	95 \pm 40 (3)	170 \pm 97 (4)	(0)	(0)
Total BCF	1094 \pm 976 (27)	302 \pm 328 (22)	2738 \pm 1381 (11)	39021 \pm 21377 (14)

**Fig. 2.** Plot of individual value of BCF of dominant PFCs from various tissue.

였으며, PFOS와는 다르게 혈액보다 간에서 상대적으로 높은 값을 보였다. PFDA의 경우 총 29개의 시료 중 11개의 시료에서 검출되어 검출율은 낮았지만, 혈액에서 농축계수가 4,000 정도로서 다른 조직과 비교하여 2배 이상의 농축도를 보였다. PFUnDA는 PFDA와 유사하게 혈액의 농축계수가 62,000으로 다른 조직에 비해 2배 이상의 농축도를 보였다. PFUnDA는 연구대상 조직에서 농축계수가 평균 39,000으로 가장 높은 농축도를 보였다. PFOA의 경우 하천수나 퇴적물에서는 주요 잔류물질로 검출되었다. 그렇지만, Martin *et al.* (2003)의 연구결과에서와 같이 어류를 대상으로 실험실내 농축성 실험과 환경 시료 중 어류체내 잔류농도를 연구한 결과에서 생물농축 특성은 상대적으로 낮은 것으로 나타났다. 그러나 PFOA의 경우 상대적으로 낮은 농도로 검출되었지만, 전체 조직시료 중 75%에서 검출되어 검출빈도는 높았다. 또한 생물농축성이 상대적으로 큰 PFOS, PFDA, PFUnDA와는 다르게 생식소와 근육에서 상대적으로 높은 농도를 보였으며, 다른 조직에서는 거의 10% 미만의 값을 보였다 (Fig. 2).

3. 과불화화합물의 체내 상관성 비교

과불화화합물이 어류체내에 잔류할 때 어떠한 인자나 물질과 상관성이 있는지 파악하기 위하여 채집한 어류의 외형 및 과불화화합물의 물질 간 농도를 비교하였다. PFOS의 환경 중 어류의 조직에 대해서 구체적인 연구결과가 많지 않지만, 근육이나 간 시료에 대해서는 일부 연구결과가 보고되고 있다. 기존의 연구결과를 보면, 과불화화합물 중 PFOS가 다른 과불화화합물보다 상대적으로 높은 농도로 생체에서 검출되고 있는 것으로 보고하고 있다. 조직별로는 근육보다는 간에서 상대적으로 높은 농도로 검출되었다. 간에서 PFOS의 농도는 어류의 체중 또는 체장과 음의 상관성을 보이는 것으로 보고되었다. 이러한 경향은 어류가 성장하면서 체내에 축적되는 양에 비해 상대적으로 희석되는 비율이 큰 것으로 설명하였다(Sinclair *et al.*, 2006). 본 연구에서는 PFOS 뿐만 아니라 PFDA, PFUnDA, PFDoDA 등 역시 체장과 체중과 음의 상관관계를 보이고 있었다. 이러한 현상은 상대적으로 친지질체인 유기염소계 물질들과는 반대되는 양상으로 친단백체인 PFOS의 특징이다(Kannan *et al.*, 2002b). PFOS와 PFDA 및 PFDoDA사이에는 통계학적으로 유의성이 있는 강한 양의 상관관계를 보였다. 이와 같은 물질들은 상대적으로 체내농축성이 높아 물질 간의 상관성을 높게 나타내는 것으로 보인다. 또한, PFOS, PFOA, PFDoDA는 간 중량과 통계학적으로 유의성이 있는 강한 양의 상관관계를 보였다. 어류의 간중량과 과불화화합물의 농도 간에 상관성에 대해 알려진 바는 없지만, 설치류의 실험을 통해 PFOS가 간의 지방산과 결합하며, 간의 중량을 늘리는 것으로 보고되고 있다(Luebker *et al.*, 2002). 따라서 PFOS의 농도가 간의 중량과 관련이 높을 것으로 사료되지만, 시료를 채

Table 5. Pearson's correlation coefficient of PFCs in blood, Liver and Kidney of fish

		PFOS	PFOSA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFHpS	PFOA
Blood	PFOSA	0.524						
	PFDA	0.496	0.017					
	PFUnDA	0.463	-0.124	0.988***				
	PFDoDA	0.938**	0.633	0.486	0.423			
	PFHpS	-0.542	0.298	-0.436	-0.526	-0.250		
	PFOA	0.754	0.047	0.076	0.133	0.624	-0.662	
	TL ^a	-0.422	0.424	-0.833*	-0.906**	-0.322	0.710	-0.380
	TW ^b	-0.462	0.452	-0.728	-0.815*	-0.363	0.733	-0.530
Liver	PFOSA	-0.385						
	PFDA	-0.288	-0.331					
	PFUnDA	-0.464	-0.251	0.963***				
	PFDoDA	0.885**	-0.258	-0.088	-0.199			
	PFHpS	-0.870*	-0.103	0.443	0.572	-0.871*		
	PFOA	0.844*	-0.392	-0.345	-0.570	0.508	-0.631	
	TL	-0.459	0.517	-0.701	-0.567	-0.635	0.277	-0.202
	TW	-0.591	0.530	-0.598	-0.421	-0.686	0.391	-0.393
LW ^c	0.968***	-0.519	-0.355	-0.500	0.817*	-0.766*	0.832*	
Kidney	PFOSA	0.505						
	PFDA	0.409	0.200					
	PFUnDA	0.218	0.016	0.971***				
	PFDoDA	0.908**	0.720	0.599	0.420			
	PFHpS	-0.697	0.009	0.239	0.367	-0.350		
	PFOA	0.521	-0.278	-0.270	-0.315	0.180	-0.918**	
	TL	-0.531	0.092	-0.827*	-0.832*	-0.568	0.136	-0.253
	TW	-0.538	0.191	-0.694	-0.708	-0.512	0.272	-0.430

Correlation is significant at the *: 0.1 level, **: 0.05 level, ***: 0.01 level, ^a: total length, ^b: total weight, ^c: liver weight

취한 지역의 오염도가 높은 것을 고려한다면 이에 대한 연구는 보다 신중하게 진행되어야 할 것이다.

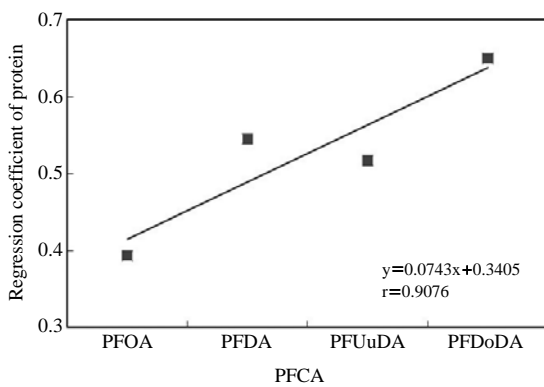
혈액, 간, 신장을 통한 동일한 조직 내에서 물질 간의 상관성을 비교한 결과를 보면 대체로 조직간에 유사한 결과를 보였다(Table 5). 혈액, 간, 신장 조직에서 PFDA는 PFUnDA와 통계학적으로 유의성이 있는 매우 강한 양의 상관성을 보였으며, PFOS는 PFDoDA와 PFOA와 양의 상관성을 보였다. PFHpS의 경우 다른 물질들과 대부분 음의 상관성을 보였으며, 특히 모든 조직에서 PFOS와 PFOA에 대해서는 강한 음의 상관성을 보이고 있었다. 조직내 과불화화합물 축적경향은 혈액과 신장에서 대부분 물질의 상관성이 유사하게 나타나고 있었다. 그러나 간 조직에서는 다른 조직과는 다른 양상을 보이고 있었다. 혈액과 신장에서는 PFOSA의 경우 11개의 탄소사슬을 갖는 PFUnDA와는 거의 상관성을 갖지 않았지만, 12개의 탄소사슬을 갖는

PFDoDA와는 높은 양의 상관성을 보이고 있었다. 그러나 간 조직에서는 모두 음의 상관성을 보이고 있었다.

혈액 중에 과불화화합물이 높은 농도로 축적된다는 사실은 이미 알려져 있으며 이것이 혈액 중의 단백질과 결합하는 것으로 알려져 있으나(Kannan *et al.*, 2002a), 그 외의 물질들이나 조직 내에서 어떤 인자에 의해 농축이 되는 지에 대해서는 잘 알려져 있지 않다. 이러한 결과와 비교하기 위하여 각 조직별 단백질량을 측정하여 비교해 보았다. 5월에 채집한 시료 세 마리에 대하여 여섯개의 모든 조직에서 검출된 단백질량과 과불화화합물 간의 농도를 비교해보면 검출된 모든 과불화화합물이 조직내 단백질 농도와 양의 상관성이 나타나고 있었다(Table 6). 카르복실계열의 과불화화합물의 경우 탄소 수가 증가할수록 단백질 함유량과의 상관성이 높아지며 상관계수(r) 또한 커지는 것을 확인할 수

Table 6. Correlation of PFCs with tissues protein of Crucian carp

PFCs	Correlation coefficient	Intercept	Coefficient of determination R ²
PFHpS	0.586	0.3748	0.3430
PFOS	0.512	18.143	0.2624
PFOSA	0.216	8.3883	0.0466
PFOA	0.393	0.4538	0.1544
PFDA	0.545	0.7734	0.2973
PFUdA	0.517	0.9946	0.2671
PFDoA	0.650	0.6684	0.4224

**Fig. 3.** Regression coefficient of protein with carbon number of PFCA from various tissue.

있었다. 따라서 카르복실계열의 과불화화합물과 조직내 단백질과의 양의 상관성을 보이고, 과불화화합물을 구성하는 탄소수와 상관성이 있는 것으로 나타났다(Fig. 3).

결 론

본 연구에서는 하수처리장의 방류구가 위치한 하천에서 하천수, 퇴적물 및 어류체내에 잔류하는 과불화화합물의 농도를 분석하였다. 하천수와 퇴적물에서 12종 과불화화합물 중에서 PFOS와 PFOA가 높은 농도로 검출되었으며, 어류에서는 PFOS와 PFOSA가 상대적으로 높은 농도를 보였다. 어류체내 생물농축성은 여섯개 조직에서 대체로 PFUnDA (39,000) > PFDA (2,700) > PFOS (1,100) > PFOA (300)의 순으로 나타났으며, 탄소사슬이 상대적으로 긴 카르복실계열의 물질이 생물농축성이 높은

것으로 나타났다. 생물농축성을 기준으로 단백질과 과불화화합물과의 상관성을 비교해 본 결과 전체적으로 양의 관계를 보이고, 과불화화합물을 구성하는 탄소수와 상관성(R²=0.8238)이 높은 것으로 나타났다. 이러한 결과들로부터 과불화화합물은 탄소사슬이 10개 이상인 카르복실계열의 물질이 생물농축성이 높으며 조직을 구성하는 단백질과 상관성이 높은 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

- 국립환경과학원. 붕어를 지표종으로 이용한 내분비계장애 물질의 노출평가 연구 2006.
- 조천래, 엄익춘, 김은주, 김수진, 최경희, 조현서, 윤준현. 4대강 유역 및 공단지역 환경 중 PFOS 및 PFOA의 잔류수준 비교평가, 한국환경분석학회지 2009; 12(4): 296-306.
- 한국환경산업기술원 국가환경정보센터. 2009; 굴포천 하수처리장 1단계 건설공사-개요 (1999). Available from: URL:http://www.konetic.or.kr/?p_name=dbsv&sub_page=descon&gotopage=1&query=view&unique_num=1332.
- 홍준범, 김병식, 서병하. 굴포천 방수로 확장에 따른 수리·수문학적 영향 분석, 2004년도 대한토목학회 정기 학술대회 2004; 2138-2143.
- Becker AM, Gerstmann S and Frank H. Perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in the sediment of the Roter Main river, Bayreuth, Germany, Environ Pollut 2008; 156(3): 818-820.
- Begley TH, White K, Honigfort P, Twaroski ML, Neches R and Walker RA. Perfluorochemicals: potential sources of and migration from food packaging, Food Addit Contam 2005; 22(10): 1023-1031.
- Bradford MM. A rapid and sensitive method for the quantification of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding, Anal Biochem 1976; 72: 248-254.
- Giesy JP and Kannan K. Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife, Environ Sci Technol 2001; 35(7): 1339-1342.
- Hansen KJ, Johnson HO, Eldridge JS, Butenhoff JL and Dick LA. Quantitative characterization of trace levels of PFOS and PFOA in the Tennessee river, Environ Sci Technol 2002; 36(8): 1681-1685.
- Higgins CP and Luthy RG. Sorption of perfluorinated surfactants on sediments, Environ Sci Technol 2006; 40(23): 7251-7256.

- Johnson RL, Anschutz AJ, Smolen JM, Simcik MF and Penn RL. The adsorption of perfluorooctane sulfonate onto sand, clay, and iron oxide surfaces, *J Chem Eng Data* 2007; 52(4): 1165-1170.
- Kannan K, Corsolini S, Falandysz J, Oehme G, Focardi S and Giesy JP. Perfluorooctanesulfonate and related fluorinated hydrocarbons in marine mammals, fishes, and birds from coasts of the Baltic and the Mediterranean Seas, *Environ Sci Technol* 2002a; 36(15): 3210-3216.
- Kannan K, Newsted J, Halbrook RS and Giesy JP. Perfluorooctanesulfonate and related fluorinated hydrocarbons in mink and river otters from the United States, *Environ Sci Technol* 2002b; 36(12): 2566-2571.
- Loganathan BG, Sajwan KS, Sinclair E, Senthil Kumar K and Kannan K. Perfluoroalkyl sulfonates and perfluorocarboxylates in two wastewater treatment facilities in Kentucky and Georgia. *Water Res* 2007; 41(20): 4611-4620.
- Luebker DJ, Hansen KJ, Bass NM, Butenhoff JL and Seacat AM. Interactions of fluorochemicals with rat liver fatty acid-binding protein, *Toxicology* 2002; 176(3): 175-185.
- Mawn MP, McKay RG, Ryan TW, Szostek B, Powley CR and Buck RC. Determination of extractable perfluorooctanoic acid (PFOA) in water, sweat simulant, saliva simulant, and methanol from textile and carpet samples by LC/MS/MS, *Analyst* 2005; 30(5): 670-678.
- Martin JW, Mabury SA, Solomon KR and Muir DC. Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*), *Environ Toxicol Chem* 2003; 22(1): 196-204.
- Murakami M, Imamura E, Shinohara H, Kiri K, Muramatsu Y, Harada A and Takada H. Occurrence and sources of perfluorinated surfactants in rivers in Japan, *Environ Sci Technol* 2008; 42(17): 6566-6572.
- OECD. Hazard Assessment of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and its Salts 2002, ENV/JM/RD(2002)17/FINAL. Available from: URL: <http://www.oecd.org/dataoecd/23/18/2382880.pdf>.
- de Voogt P and Sáez Mónica. Analytical chemistry of perfluoroalkylated substances, *Trends Anal Chem* 2006; 25(4): 326-342.
- Saito N, Sasaki K, Nakatome K, Harada K, Yoshonaga T and Koizumi A. Perfluorooctane sulfonate concentration in surface water in Japan, *Arch Environ Contam Toxicol* 2003; 45(2): 149-158.
- Saito N, Harada K, Inoue K, Sasaki K, Yoshinaga T and Koizumi A. Perfluorooctane and perfluorooctane sulfonate concentration in surface water in Japan, *J Occup Health* 2004; 46(1): 49-59.
- Schultz MM, Barofsky DF and Field JA. Quantitative determination of fluorinated alkyl substances by large-volume-injection liquid chromatography tandem mass spectrometry-characterization of municipal wastewaters, *Environ Sci Technol* 2006a; 40(1): 289-295.
- Schultz MM, Higgins CP, Huset CA, Luthy RG, Barofsky DF and Field JA. Fluorochemical mass flows in a municipal wastewater treatment facility, *Environ Sci Technol* 2006b; 40(23): 7350-7357.
- Senthil kumar K, Ohi E, Sajwan K, Takasuga T and Kannan K. Perfluorinated compounds in river water, river sediment, market fish, and wildlife samples from Japan, *Bull Environ Contam Toxicol* 2007; 79(4): 427-431.
- Simcik MF and Dorweiler KJ. Ratio of perfluorochemical concentrations as a tracer of atmospheric deposition to surface waters, *Environ Sci Technol* 2005; 39(22): 8678-8683.
- Sinclair E and Kannan K. Mass loading and fate of perfluoroalkyl surfactants in wastewater treatment plants, *Environ Sci Technol* 2006; 40(5): 1408-1414.
- Sinclair E, Mayack DT, Roblee K, Yamashita N and Kannan K. Occurrence of perfluoroalkyl surfactants in water, fish, and bird from New York State, *Arch Environ Contam Toxicol* 2006; 50(3): 398-410.
- So MK, Taniyasu S, Yamashita N, Giesy JP, Zheng J, Fang Z, Im SH and Lam PK. Perfluorinated compounds in coastal waters of Hong Kong, South China, and Korea, *Environ Sci Technol* 2004; 38(15): 4056-4063.
- United Nations Environmental Programme, 2009; UNEP/POPS/COP.4/38. Available from: URL: <http://chm.pops.int/Convention/COP/hrMeetings/COP4/COP4Documents/tabid/531/language/en-US/Default.aspx>.
- Yamashita N, Taniyasu S, Petrick G, Wei S, Gamo T, Lam PK and Kannan K. Perfluorinated acids as novel chemical tracers of global circulation of ocean waters, *Chemosphere* 2008; 70(7): 1247-1255.
- Yeung LW, Yamashita N, Taniyasu S, Lam PK, Sinha RK, Borole DV and Kannan K. A survey of perfluorinated compounds in surface water and biota including dolphins from Ganges River and in other waterbodies in India, *Chemosphere* 2009; 76(1): 55-62.
- Ye X, Strynar MJ, Nakayama SF, Varns J, Helfant L, Lazorchak J and Lindstrom AB. Perfluorinated compounds in whole fish homogenates from the Ohio, Missouri, and Upper Mississippi Rivers, USA, *Environ Pollut* 2008; 156(3): 1227-1232.