

동·서해안지역 해수에서 과불화 화합물의 모니터링

Monitoring of Perfluorinated Compounds (PFCs) in the Seawater of the East and West Coast in Korea

손 준 호¹⁾ · 정 선 용[†] · 권 범 근[‡]

Jun-ho Son · Seon-Yong Chung · Bum Gun Kwon

Received: July 31st, 2017; Revised: August 8th, 2017; Accepted: September 25th, 2017

ABSTRACT : Perfluorinated compounds (PFCs) as environmental pollutants are an important environmental issue. However, little is known on the PFCs monitoring of sea waters around estuaries on the East and West Coasts of Korea. This study shows the monitoring results of PFCs in sea waters in these Coasts. Among 10 PFCs selected in this study, concentrations of perfluorooctanesulfonate (PFOS), perfluorooctanoate (PFOA), perfluorobutane sulfonate (PFBS), and perfluorohexane sulfonate (PFHxS) in the East Coast were 9.6-50.7 ng/L (total mean \pm standard deviation: 26.14 ± 12.66 ng/L), 13.79-44.58 ng/L (27.95 ± 11.41 ng/L), limit of quantification (LOQ)-2.6 ng/L (0.96 ± 1.15 ng/L), and 2.95-11.05 ng/L (4.25 ± 2.57 ng/L), respectively. In the West Coast, concentrations of PFOS, PFOA, PFBS, and PFHxS were 27.66-51.71 ng/L (36.27 ± 7.79 ng/L), 8.97-22.53 ng/L (14.47 ± 4.25 ng/L), LOQ-2.27 ng/L (1.63 ± 0.93 ng/L), and 3.0-7.66 ng/L (4.27 ± 1.49 ng/L), respectively. Other PFCs were below LOQ. The result of this study provides the distribution pattern of PFCs for assessing environmental pollution in two coastal areas of Korea..

Keywords : Perfluorinated compounds, PFOS, PFOA, Monitoring, Seawater

요 지 : 과불화 화합물(perfluorinated compounds, PFCs)은 중요한 환경이슈이다. 하지만 한국의 동·서해안 하구의 해수에서 PFCs 모니터링에 관한 연구는 거의 알려져 있지 않다. 이 연구는 동·서해안 하구의 해수에서 PFCs 모니터링 결과를 보여준다. 이 연구에서 선정된 10종의 PFCs 중 동해안에서 PFOA, PFOS, PFBS, PFHxS의 농도는 각각 9.6-50.7ng/L(평균: 26.14 ± 12.66 ng/L), 13.79-44.58ng/L(27.95 ± 11.41 ng/L), LOQ-2.6ng/L(0.96 ± 1.15 ng/L), 2.95-11.05ng/L(4.25 ± 2.57 ng/L)이었다. 서해안에서 PFOA, PFOS, PFBS, PFHxS의 농도는 각각 8.97-22.53ng/L(14.47 ± 4.25 ng/L), 27.66-51.71ng/L(36.27 ± 7.79 ng/L), LOQ-2.27ng/L(1.63 ± 0.93 ng/L), 3.0-7.66ng/L(4.27 ± 1.49 ng/L)이었다. 다른 PFCs 화학종은 LOQ 이하로 나타났다. 이 연구결과는 우리나라 동·서해안 하구지역에서 환경오염을 평가하기 위한 PFCs의 분포 양상을 제공한다.

주요어 : 과불화 화합물, PFOS, PFOA, 모니터링, 해수

1. 서 론

장기간 잔류성 환경오염물질로서 과불화 화합물(Perfluorinated compounds, PFCs)에 대한 국내외적 관심이 지대하다(Giesy et al., 2006; OECD, 2006; Giesy & Kannan, 2001; Kim, 2008; Cho et al., 2009; Shin et al., 2009; Kissa, 1994). PFCs는 열적·화학적 매우 안정적이어서 방유, 방수, 카펫, 종이, 계면활성제, 페인트 등으로 다양한 산업과 생활제품에 흔히 사용되어 왔다(OECD, 2006; Kim, 2008; Kissa, 1994). 하지만 PFCs가 지니는 광분해, 대사분해, 생분해에 저항하는 특성으로 인해 환경 내에 장기간 잔류하거나 생물체 내에 농축되는 환경문제뿐만 아니라 생물독성, 발달독

성, 발암성 등과 같은 보건상 악영향으로 인해 잔류성 유기오염물질(Persistent Organic Pollutants, POPs)로 선정되었다(Kudo & Kawashima, 2003; Upham et al., 1998; Lau et al., 2004; Hekster et al., 2003; Kennedy et al., 2004; Lau et al., 2007; Peden-Adams et al., 2008; UNEP, 2009). 특히, PFCs 중 perfluorooctanesulfonate(PFOS) 및 관련 화합물은 2009년 5월 스톡홀름협약(Stockholm convention)에서 제한적 사용만 허용하는 규제물질('Annex B' group)로 등재되어 국제협약을 통해 국내의 법적인 규제가 진행 중에 있다(Kim & Lee, 2010). 그래서 PFCs의 환경상 거동을 이해하기 위해 보다 다양한 환경 매체에서의 모니터링 조사는 매우 중요하다.

1) Department of Environment and Energy Engineering, Chonnam National University

† Department of Environment and Energy Engineering, Chonnam National University (Corresponding Author : sychung@jnu.ac.kr)

‡ Department of Bioenvironmental and Chemical Engineering, Chosun College of Science and Technology (Corresponding Author : kwonbg@cst.ac.kr)

PFCs에 대한 기존의 모니터링 연구조사는 물과 토양은 물론이고 공기 등 다양한 환경매체에서 수행된 바가 있다(Yamashita et al., 2005; Scott et al., 2006; Jahnke et al., 2007; Stock et al., 2007; Holmström et al., 2010; Zushi & masunaga, 2009; Park et al., 2012; Higgins et al., 2005; Taniyasu et al., 2003; Hansen et al., 2002). 국내 수계에서 PFCs의 오염에 관한 조사는 시화호, 서울시 한강 및 주요 하수처리장, 4대강 수계 및 전국의 6개 산업단지, 전주 폐수처리장, 영산강 및 낙동강 수계에서 수행되었다(Shin et al., 2009; Kwon et al., 2015; Son et al., 2013; Kim et al., 2014; Kim, 2012; Ding & Peijnenburg, 2013). 또한, 청주지역의 대기 중 PFCs의 오염수준이 계절별로 조사된 바도 있다(Kim et al., 2010). 그럼에도 불구하고 삼면이 바다인 우리나라의 해안환경을 평가하기 위한 PFCs 모니터링은 제한적으로 수행되었지만(So et al., 2004; Kannan et al., 2006), 해양으로 흘러가는 하구에 인접한 해양환경에서 PFCs를 모니터링하는 연구조사는 거의 알려져 있지 않다. 그래서 보다 광범위한 해안의 하구 지역에서 PFCs를 모니터링하려는 시도는 필요하다.

이 연구의 목적은 하구에 인접한 우리나라의 동해안과 서해안 지역에서 다종의 PFCs 오염도를 확인하기 위한 모니터링을 수행하는 것이다. 이런 목적을 달성하기 위해 이 연구는 우리나라 동·서 해안지역의 해수에서의 10종 PFCs 오염도를 분석하였다. 시료 채취는 공단지역, 생활지역 등의 이유로 PFCs 오염도가 높을 것으로 파악되는 지점에서 이

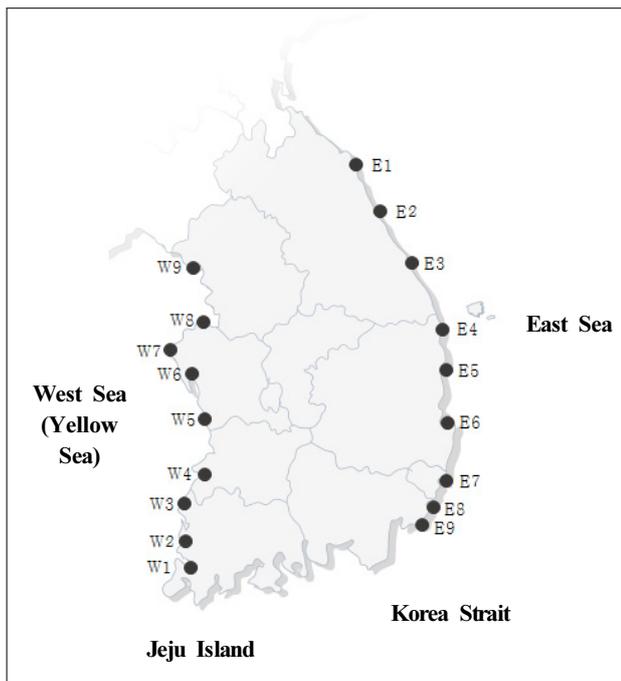


Fig. 1. Sampling sites in East and West Coast

루어졌고, 채취된 해수 시료는 시료전처리를 거친 후 추출, 농축, 필터링을 거쳐 액체크로마토그래피-질량분석기(Liquid chromatography-mass spectrometer/mass spectrometer, LC-MS/MS)로 분석하였다. 이 연구결과는 PFCs의 환경 중 거동이나 그 오염도를 평가하는데 기여할 것으로 생각된다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 시료채취

시료채취는 PFCs의 배출이 많을 것으로 예상되는 공단지역을 중심으로 주변에 흐르는 하천수와 해수의 접점지역의 하구에서 수행되었다. 채취된 해수시료는 동·서해안 지역 9곳씩 총 18개 지점에서 이루어졌고(Fig. 1), 보다 자세한 시료채취지점은 Table 1과 Table 2에 제시하였다.

채취된 시료는 Polypropylene(PP) 재질로 된 시료채취 병을 사용하였고, 이 시료채취 병은 사전에 메탄올과 초순수로 3회 이상 세척하여 사용하였다. 채취된 시료 용량은 1L 이었고, 시료채취 병은 시료채취에 앞서 대상 해수시료로 3회 이상 씻어낸 후에 시료채취에 사용되었다. 채취된 시료는 냉암소로 약 4°C 정도의 이이스 박스(Ice box)에 보관하

Table 1. Sample locations of East Coast

Sample name	Sample location	GPS (latitude/longitude)
E1	Sokcho	38°12'11.9005" / 128°35'41.9606"
E2	Gangneung	37°46'9.8319" / 128°57'0.4492"
E3	Donghae	37°28'39.3976" / 129°9'34.6675"
E4	Ulsjin	36°58'15.9727" / 129°24'44.4407"
E5	Yeongdeok	36°33'57.4803" / 129°25'33.1852"
E6	Pohang	36°3'36.1167" / 129°22'47.2467"
E7	Ulsan	35°23'0.9515" / 129°20'46.0618"
E8	Busan	35°9'28.3580" / 129°9'27.1642"
E9	Busan dadaepo	35°2'57.3965" / 128°57'34.9137"

Table 2. Sample locations of West Coast

Sample name	Sample location	GPS (latitude/longitude)
W1	Mokpo	34°47'55.1699" / 126°28'5.4907"
W2	Muan	34°47'55.1699" / 126°28'5.4907"
W3	Yeonggwang	35°23'53.0351" / 126°24'33.6810"
W4	Byeonsan	35°41'14.2855" / 126°31'56.8826"
W5	Gunsan	35°56'40.9934" / 126°31'52.3745"
W6	Boryeong	36°18'55.4974" / 126°30'35.1356"
W7	Taeon	36°47'3.5498" / 126°7'57.2311"
W8	Dangjin	36°56'35.2960" / 126°48'21.7161"
W9	Incheon	37°28'11.1995" / 126°35'51.3110"

여 실험실로 운반하였고 전처리 후에 곧바로 분석을 실시하였다. 이 과정에서 발생 가능한 오염을 줄이기 위하여 분석 대상물질인 PFCs가 흡착될 가능성이 있는 유리재질의 제품을 철저히 배제하였다(Kwon et al., 2015).

2.2 분석대상 물질 및 시약

환경 매체에서 모니터링된 대표적인 PFCs는 PFOS와 perfluorooctanoate(PFOA)이며, 다른 PFCs로는 perfluorohexanoic acid(PFHxA), perfluorononanoic acid(PFNA), perfluorodecanoic acid(PFDA), perfluoroundecanoic acid(PFUnDA), perfluorododecanoic acid(PFDoDA), perfluorobutane sulfonate(PFBS), perfluorohexane sulfonate(PFHxS) 및 perfluorodecane sulfonate (PFDS) 등이 알려져 있다(Kwon et al., 2015). 이 연구에서는 앞서 언급된 10종의 PFCs를 분석대상물질로 선정하였으며 이들 PFCs 화합물에 대한 물리화학적 성질을 Table 3에 정리하였다.

PFCs를 분석하는데 사용된 내부표준물질은 $^{13}\text{C}_4$ -PFOS와 $^{13}\text{C}_4$ -PFOA로 Wellington Laboratories사(Canada)로부터 구입하여 사용하였다. 게다가 상기 10종의 PFCs의 표준시약 역시 모두 Wellington Laboratories사로부터 구입하였다. 전처리 및 기기분석에 사용된 용매인 메탄올은 HPLC grade (J.T. Baker, USA)를 사용하였으며, 이동상의 완충액으로 사용한 Ammonium acetate(Junsei, Japan)는 특급시약을 사용하였다. 모든 실험에서 물은 Milli-Q system을 통과한 3차 초순수를 사용하였다. 또한, 조사된 10종의 PFCs 표준물질의 초기 농도는 각 표준용액 적당량을 취하여 농도에 맞게 메탄올로 희석하여 사용하였다. 내부표준물질로 사용된 동위원소물질인 $^{13}\text{C}_4$ -PFOS 및 $^{13}\text{C}_4$ -PFOA는 -4°C 이하의 냉장고에 보관하였으며, 보다 상세한 실험절차는 이전에 수행된 연구에서 언급하였다(Kwon et al., 2015).

2.3 추출

Fig. 2에 나타난 바와 같이, 시료의 전처리과정은 내부표준물질 첨가, Solid Phase Extraction(SPE) 처리, 탈수, 농축, 여과 과정 등을 거쳐서 이루어졌다. 이 과정에서 PFCs를 흡착하는 유리도구를 배제하고 PP 재질로 된 실험도구를 모두 사용하였다. filter 여과(GF/C, Whatman, Maidstone, UK)로 침전물과 부유물을 제거하였고, 여과된 시료 500mL에 내부표준물질 $^{13}\text{C}_4$ -PFOS, $^{13}\text{C}_4$ -PFOA를 5ng씩 첨가하였다. SPE 처리는 HLB cartridge(Water Oasis HLB, 3cc, 60mg, USA)는 메탄올 6mL, 초순수 6mL를 대기압에서 순서대로 흘려 활성화시켰고, 이때 HLB cartridge는 HLB cartridge adoptor를 통해 시료와 연결되었고 시료는 진공펌프를 이용하여 1 drop/sec의 속도로 통과시키고 완료된 Cartridge에 방해물질 제거를 위해 40% 메탄올 3mL, 초순수 3mL를 대기압에서 순서대로 흘려주었다. 이후 진공펌프의 압력을 높여 HLB cartridge의 수분을 완전 제거하였다. Cartridge에 포집된 PFCs를 용리하기 위해 100% 메탄올 4mL씩 2회 용리시켰다. 추출

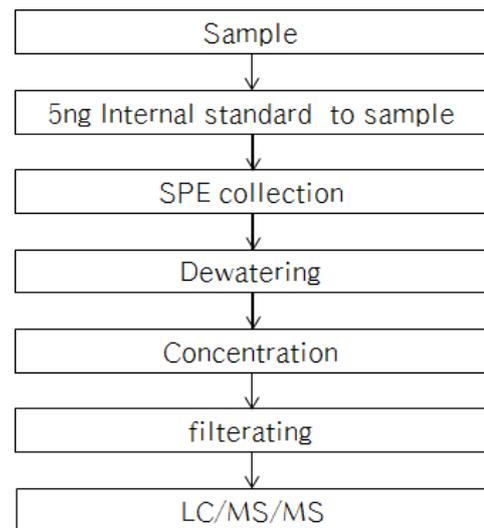


Fig. 2. Flow chart of pretreatment

Table 3. Abbreviated names, molecular formula, and physicochemical properties of PFCs (Kwon et al., 2015)

Compounds	Molecular formula	M.W. (g/mol)	CAS No.	Water solubility (mg/L)	pKa
PFHxA	$\text{C}_3\text{F}_{11}\text{COOH}$	314	307-24-4	2.95×10	0.84
PFOA	$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOH}$	414	335-67-1	3.4×10^3	2.5
PFNA	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COOH}$	464	375-95-1	1.8×10^{-1}	2-3 ¹
PFDA	$\text{C}_9\text{F}_{19}\text{COOH}$	514	335-76-2	2.8×10^{-2}	2.606
PFUnDA	$\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{COOH}$	564	2058-94-8	$1.5 \times^{-3}$	3.128
PFDoDA	$\text{C}_{11}\text{F}_{23}\text{COOH}$	614	307-55-1	7.59×10^{-5}	-
PFBS	$\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3$	299	29420-49-3	4.62×10^4	0.14
PFHxS	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3$	399	3871-99-6	7.59	0.14
PFOS	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3$	499	1763-23-1	5.70×10^2	-3.27
PFDS	$\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{SO}_3$	599	-	-	-

액은 새로운 PP tube에 모은 후 초고순도 질소가스(99.999%, 대창가스, 한국)를 이용하여 농축시켰다. PP tube에 메탄올 1mL를 넣고 Vortex mixer로 30초간 진탕하였다. Syringe filter (Watman 0.22 μ m, North Carolina, USA)로 여과한 후 여액을 바이알에 모아 분석을 실시하였다. 보다 상세한 시료의 전처리과정은 이전 연구에 제시하였다(Kwon et al., 2015).

2.4 LC-MS/MS 분석

이 연구에 사용된 LC-MS/MS는 시료 자동주입기(Waters Acquity Sample Manager)가 장착된 Waters사의 UPLC(Waters Acquity Binary Solvent Manager)를 사용하였으며, 분리된 각 물질의 분자량 확인을 위하여 Triple-quadrupole tandem mass spectrometer(ACQUITY TQ Detector, USA)를 사용하였다. 이온화방식은 Electrospray Ionization(ESI) 방식으로 음이온모드에서 분석하였으며, 물질별 선구이온(Precursor ion)을 선택하여 생성이온(Product ion)을 생성시킨 후 특성이온을 선택하여 Multiple Reaction Monitoring(MRM) 방법을 사용하여 분석하였다. LC-MS/MS의 분석조건은 Table 4와 같고, PFCs의 물질별 크로마토그램은 이전 연구에서 상세하게 제시하였다(Kwon et al., 2015). 조사물질인 PFCs를 1-100ng/mL 농도가 되도록 메탄올을 사용해 제조하였으며 LC/ESI-MS/MS로 분석하여 내부표준법을 이용하여 검량선을 작성하였다. 각 검량선의 상관관계수(R²)는 물질별로 0.99 이상의 높은 상관관계를 나타냈다. 보다 상세한 시료의 분석방법과 과정은 이전 연구에 제시하였다(Kwon et al., 2015).

2.5 검출한계 및 회수율

PFCs 분석에서 회수율은 초순수 500mL에 PFCs의 표준

Table 4. Analysis condition of LC/ESI-MS/MS for PFCs analysis

Parameters	Conditions
Instrument	Waters® ACQUITY® TQ detector
Ionization	Negative ion electrospray
Acquisition	MRM mode
Capillary voltages	3.0 kV
Source Temp.	120°C
Desolvation temp.	350°C
LC Column	Thermo scientific BETASIL C18 (100×2.1 mm, 5 μ m)
Mobile phase	A : Water (20 mM ammonium acetate) B : Methanol
Gradient	Time (min) 0 1 11 13.5 16 Solvent B (%) 5 50 90 90 5
Column flow rate	0.2 mL/min
Injection volume	10 μ L
Column temp.	30°C

용액을 첨가하여 200pg/mL가 되도록 하였고, 이를 3회 반복하여 측정된 결과를 이전 연구에 제시하였다(Kwon et al., 2015). 이전 연구에 따르면, PFCs 각 화합물의 회수율은 62.2-106.4%으로 나타났으며, PFBS인 경우 62.2%로 가장 낮은 회수율로 나타났다. 이들 화합물의 상대표준편차(Relative Standard Deviation, RSD)는 2.1-11.8%를 보였다.

PFCs 각 화합물의 검출한계는 초순수로 구성된 9개의 시료에 표준물질의 농도를 점차적으로 낮춰서 전처리과정을 거쳤다. 이들 시료를 LC-MS/MS로 분석한 후, 방법검출한계(Method Detection Limit, MDL)는 (표준편차 × t값)의 식을 이용하여 계산하였고, 정량한계(Limit Of Quantification, LOQ)는 10 × 표준편차의 식에 의하여 구하였고, 이를 Table 5에 나타내었다(Kwon et al., 2015).

3. 결과 및 고찰

3.1 동·서해안 지역에서 측정된 PFCs 농도 분포

앞서 Table 1과 Table 2에 나타난 바와 같이, 이 연구는 속초에서 부산에 이르는 동해안구간과 목포에서 인천에 이르는 서해안구간 모두 18곳의 하구 해수시료에서 PFOS, PFOA 등을 비롯한 총 10종의 PFCs 농도를 측정하였다. 그 결과는 Table 6과 Table 7에 제시하였다.

Table 6에서 보이는 바와 같이, 동해안구간의 PFOA 농도는 9.6-50.7ng/L(평균 ± 표준편차, 26.14 ± 12.66ng/L), PFOS의 농도는 13.79-44.58ng/L(27.95 ± 11.41 ng/L)으로 측정되었고, PFBS의 농도는 LOQ-2.6ng/L(0.96 ± 1.15ng/L), PFHxS의 농도는 2.95-11.05ng/L(4.25 ± 2.57ng/L)로 검출되었다. 하지만 앞서 언급한 PFOA, PFOS, PFBS, PFHxS를 제외한 다른 PFCs 화학종은 LOQ보다 낮은 농도로 측정되었다.

서해안구간의 경우, Table 7에서 보이는 바와 같이, PFOA

Table 5. MDL and LOQ of PFCs

PFCs	Deionized water (pg/mL)	
	MDL	LOQ
PFOA	1.2	4.3
PFHxA	1.4	4.8
PFNA	1.9	6.5
PFDA	1.8	6.1
PFUnDA	0.9	3.2
PFDoDA	0.5	1.7
PFOS	1.2	4.1
PFBS	0.4	1.5
PFHxS	1.1	3.6
PFDS	1.3	4.6

농도는 8.97-22.53ng/L(14.47 ± 4.25 ng/L), PFOS의 농도는 27.66-51.71ng/L(36.27 ± 7.79 ng/L)로 측정되었고, PFBS의 농도는 LOQ-2.27ng/L(1.63 ± 0.93 ng/L), PFHxS의 농도는 3.0-7.66ng/L(4.27 ± 1.49 ng/L)로 검출되었다. PFOA, PFOS, PFBS, PFHxS 4종을 제외한 다른 PFCs 화학종은 LOQ 이하로 측정되었다.

Table 6과 Table 7에 제시된 바와 같이, 동해안구간과 서해안구간의 해수시료에서 PFOS, PFOA, PFHxS는 18곳 시료채취지점 모두에서 검출되었다. 하지만 PFBS는 동해안구간에서 간헐적으로 4곳의 시료채취지점에서 검출된 반면에, 서해안구간의 경우 9곳 중 7곳의 시료채취지점에서 PFBS가 검출되어 검출빈도가 다소 높았다. 특히, PFBS와 PFOS의 경우, 서해안구간의 시료채취지점에서 평균농도가 동해안구간보다 1.7배와 1.3배로 각각 높게 검출되었고, PFHxS의 경우는 1.0배로 거의 비슷한 농도로 검출되었다. 반면, PFOA의 경우에 동해안구간이 서해안구간보다 1.81배로 비교적 높은 평균농도로 검출되었다.

상술한 바와 같이, 동해안구간과 서해안구간에서 조사된 모든 곳에서 PFOS와 PFOA가 검출되었고 검출된 농도도 비교적 높은 것으로 나타났다. 여기에는 설명 가능한 다양한

이유가 있을 수 있다. 첫째, PFOS와 PFOA는 다른 PFCs의 최종 대사물질로 알려져 있어서 여러 환경매체와 인간의 혈장 등에서 비교적 높은 농도로 검출되고 있다(Kwon et al., 2015). 예를 들어, C8이나 이보다 긴 탄소사슬의 Perfluoroalkyl carboxylic acid를 형성하는 전구체로 작용하는 PFCs 화합물이 존재하거나, 혹은 PFOS의 전구체의 한 화학종인 2-(N-Ethylperfluoro-1-octanesulfonamido)-ethanol(N-EtFOSE)을 지속적으로 사용하거나 발수가공제의 재료로 사용되는 경우에 비교적 높은 농도로 PFOS와 PFOA가 검출될 수 있다(NIER, 2013). 둘째, Table 6과 Table 7에서 보여진 바와 같이 PFCs가 검출이 되는 이유는 기존 PFCs 비축량의 소비가 이루어지거나 규제 이전에 우리나라에서 생산되었던 PFCs 함유 제품에서의 환경 상 용출 등에 기인될 수 있다(Kwon et al., 2015). 용출된 이들 PFCs가 도심에서 유입·유출되는 다양한 점·비점오염원 형태로 존재 할 수 있으며, 이 중 일부 PFCs는 점오염원과 면밀한 관계가 있을 것으로 판단된다. 예를 들면, 축산지역에서 축사를 청소하는 과정에서 발생하는 계면활성제, 소독제 등에 PFCs이 포함될 가능성이 있다(Kwon et al., 2015). 동시에 여전히 우리나라도 등산복 등의 방수제로써 C8 base인 발수제 생산체계를 갖추고 있어 이들

Table 6. The concentrations of PFCs in 2016 at East Coast

Sampling points	Concentration of PFCs (ng/L)									
	PFHxA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFDS	PFBS	PFHxS	PFOS
E1	<LOQ	12.11	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2	3.34	14.35
E2	<LOQ	30.07	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	11.05	27.62
E3	<LOQ	22.6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.05	3.57	36.37
E4	<LOQ	28.9	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3.32	22.59
E5	<LOQ	9.6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.95	13.79
E6	<LOQ	31.89	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3.22	44.58
E7	<LOQ	50.7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.6	3.2	22.7
E8	<LOQ	16.49	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2	3.41	25.81
E9	<LOQ	32.92	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	4.22	43.7

Table 7. The concentrations of PFCs in 2016 at West Coast

Sampling points	Concentration of PFCs (ng/L)									
	PFHxA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFDS	PFBS	PFHxS	PFOS
W1	<LOQ	10.59	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3.82	29.12
W2	<LOQ	8.97	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3.00	27.66
W3	<LOQ	10.59	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.13	3.11	36.47
W4	<LOQ	16.73	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.04	4.19	34.85
W5	<LOQ	16.61	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.05	7.66	33.86
W6	<LOQ	16.81	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.05	3.67	29.61
W7	<LOQ	22.53	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.25	3.17	51.71
W8	<LOQ	12.47	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.27	4.25	38.95
W9	<LOQ	14.91	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.91	5.55	44.21

제품에 의해 지속적으로 PFCs가 검출될 수 있다(Greenpeace East Asia, 2015). 그 결과, 산업단지과 일상 생활환경에서 사용되는 PFCs가 수계로 유입되어 PFOS와 PFOA가 비교적 높은 농도로 검출되는 것으로 생각된다. 셋째, 무엇보다도 PFOS 등을 함유하는 PFCs가 중국 등 개발도상국에서 여전히 생산 중이고 또 PFCs 관련 규제가 제대로 운영되고 있지 않는 실정이다(NIER 2013). 즉, PFCs 최대생산국인 중국이 우리나라의 서해에 인접해 있어서 중국에서 배출되는 PFCs를 함유한 폐수가 우리나라 서해의 해안환경에 악영향을 미칠 수 있을 것으로 생각된다. 더불어 PFOS와 PFOA는 생물학적으로 분해가 불가능한 난분해성 물질로 알려져 있다(Key et al., 1997; Key et al., 1998; Takagi et al., 2011). Table 3에 제시한 바와 같이, 용해도가 높은 수용성 PFOS, PFOA 등 난분해성 PFCs 화합물이 오랫동안 수환경에 머무르게 될 것으로 예측된다.

이 연구에서 주목할 것은 PFOA의 경우, 동해안구간이 서해안구간보다 1.81배로 상대적으로 높은 평균농도로 검출된 점이다. 그 이유는 분명하지 않지만 아마도 PFOS를 제외한 다른 PFCs 화학종이 자연환경에서 배출되어 PFOA로 전환될 수 있어서 그 농도가 상대적으로 높을 수 있다(D'eon et al., 2006; D'eon & Mabury, 2007). 이에 더하여 우리나라는 세계적인 PFCs 수입국으로 연간 유통량은 약 12,150톤에 달하며, 이 중 약 80% 정도가 등산복 등 섬유제품의 가공 처리에 사용되고 나머지 PFCs가 폐수형태로 배출되는 것으로 알려지고 있다(Greenpeace East Asia, 2015). 예를 들어, 우리나라의 최대 섬유도시로 화학처리 공장이 밀집된 대구 시민의 혈액에서 가장 높은 수준의 PFOA 농도가 검출된 바가 있다(Greenpeace East Asia, 2015). 하지만 이전의 연구결과와 현재 이 연구의 결과가 연관되는 것인지는 분명하지 않기 때문에, 보다 장기간에 걸쳐 PFCs 오염의 존재, 거동 및 발생 등에 관해 추후 연구를 통해 이를 규명해야 할 것으로 생각된다.

3.2 해외해안 지역에서 측정된 PFCs의 비교

Table 8은 해외의 다양한 해안지역에서 보고된 PFOS와 PFOA의 농도를 제시하였다. Table 8에 제시된 바와 같이, 우리나라의 인접국가인 일본의 도쿄만에서 PFOS의 농도는 0.338-57.7ng/L, PFOA의 농도는 1.8-192ng/L로 비교적 높은 것으로 보고되었다. 반면, 중국의 남해에 위치한 동중국해에서 PFOS는 0.0207-0.0703ng/L이고 PFOA는 0.0375-1.541ng/L로 다소 낮은 농도인 것으로 보고되었다. 하지만 우리나라의 서해안지역에 이웃하여 위치한 중국의 동쪽 해안지역(Coastal area of dalian)에서는 상대적으로 높은 PFOS와 PFOA 농도가 보고되었다.

Table 8에 제시된 바와 같이, 독일의 경우에 PFOS는 0.69-3.95ng/L, PFOA는 2.67-7.83ng/L 농도를 보였고, 발트해 해안지역의 경우, PFOS는 0.33-0.9ng/L, PFOA는 0.47-1.1ng/L로 비교적 우리나라보다는 낮은 농도수준으로 보고되고 있다. 결과적으로, 우리나라의 동·서해안 해안지역인 연안지역에서 검출된 PFOS와 PFOA의 농도는 도쿄만에서 보고된 결과를 제외하면 다른 해외 나라들의 해안지역보다 다소 높은 것으로 생각된다. 그 이유를 설명하기 위해 다양한 PFCs 발생원에 관한 설명을 3.1절에 열거하였으나 추후 면밀한 연구를 통해 이를 규명해야 할 것으로 생각된다. 다만, 3.1절에서 언급한 바와 같이, 등산복 등의 방수제로써 C8 base인 발수제 생산체계와 무관하지 않을 것으로 생각된다. 그래서 보다 장기간에 걸쳐 PFCs에 관한 모니터링 조사가 지속적으로 수행될 필요가 있다.

4. 결 론

이 연구는 2016년 5-6월, 동·서해안 지역의 해수에서 PFCs의 농도를 조사하였다. 조사된 PFOS, PFHxS, PFOA는 모든 시료채취지점에 걸쳐 검출되었지만, PFBS는 일부 지점(4~7 지점)에서 검출되었다. 하지만 PFOS, PFHxS, PFOA, PFBS를 제외한 다른 PFCs는 검출되지 않았다. 검출된 PFBS와

Table 8. The concentrations of PFCs in the world

Location	PFOS (ng/L)	PFOA (ng/L)
Tokyo bay, Japan (Yamashita et al., 2005)	0.338-57.7	1.8-192
Central to eastern pacific ocean (Yamashita et al., 2005)	0.0011-0.02	0.0001-0.0016
North atlantic ocean (Yamashita et al., 2005)	0.0086-0.036	0.0041-0.0061
West baltic sea (Theobald et al., 2007)	0.33-0.9	0.47-1.1
Coastal area of dalian, China (Ju et al., 2008)	<0.1-2.3	0.17-3.8
German bight, Germany (Ahrens et al., 2009)	0.69-3.95	2.67-7.83
East china sea, China (Cai et al., 2012)	0.0207-0.0703	0.0375-1.541
Northern spanish port, Spain (Gomez et al., 2011)	0.01-6.57	0.05-0.31

PFOS의 평균농도는 서해안구간이 동해안구간보다 1.7배와 1.3배로 각각 높았고, PFHxS의 경우는 1.0배로 비슷하였다. 반면에, 검출된 PFOA의 평균농도는 동해안구간이 서해안구간보다 1.81배로 높았다. PFCs는 생물독성, 발달독성, 발암성 등과 같은 보건상 악영향을 유발할 수 있어 향후 지속적인 모니터링 조사가 필요하고 이들 화합물의 오염도를 평가할 수 있도록 조사지역의 공간적인 범위도 확대하여 연구되어야 한다.

감사의 글

본 연구는 2014년도 전남대학교의 연구비(과제번호: 2014-0519)에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다. 또한, 이 연구의 저자들은 과불화 화합물의 분석을 수행하여 주신 제주대학교 감상규 교수님과 제주특별자치도 보건환경연구원 김길성 박사님에게 매우 감사드립니다.

References

- Ahrens, L., Felizeter, S. and Ebinghaus, R. (2009), Spatial distribution of polyfluoroalkyl compounds un seawater of the german Bight, *Chemosphere*, Vol. 78, pp. 179~184.
- Cai, M., Zhao, Z., Yang, H., Yin, Z., Hong, Q., Sturm, R., Ebinghaus, R., Arhens, L., Cai, M., He, J. and Xie, Z. (2012), Spatial distribution of per-and polyfluoroalkyl compounds in coastal waters from east to south China Sea, *Environ. Pollut.*, Vol. 161, pp. 162~169.
- Cho, C. R., Eom, I. C., Kim, E. J., Kim, S. J., Choi, K., Cho, H. S. and Yoon, J. (2009), Evaluation of the level of PFOS and PFOA in environmental media from industrial area and four major river basin, *J. Kor. Soc. Environ. Anal.*, Vol. 12, No. 4, pp. 296~306 (in Korean).
- D'eon, J. C., Hurley, M. D., Wallington, T. J. and Mabury, S. A. (2006), Atmospheric chemistry of N-methyl perfluorobutane sulfonamidoethanol, C₄F₉SO₂N(CH₃)CH₂CH₂OH: Kinetics and mechanism of reaction with OH, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 40, pp. 1862~1868.
- D'eon, J. C. and Mabury, S. A. (2007), Production of Perfluorinated Carboxylic Acids (PFCAs) from the Biotransformation of Polyfluoroalkyl Phosphate Surfactants (PAPS): Exploring Routes of Human Contamination, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 41, pp. 4799~4805.
- Ding, G. and Peijnenburg, W. J. G. M. (2013), Physicochemical properties and aquatic toxicity of poly- and perfluorinated compounds, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Vol. 43, pp. 598~678.
- Giesy, J. P. and Kannan, K. (2001), Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 35, pp. 339~342.
- Giesy, J. P., Mabury, S. A., Martin, J. W., Kannan, K., Jones, P. D., Newsted, J. L. and Coady, K. (2006), Perfluorinated compounds in the great lakes, *The Handbook of Environ. Chem.*, Vol. 5, pp. 391~438.
- Gomez, C., Vicente, J., Echavarri-Erasun, B., Porte, C. and Lacorte, S. (2011), Occurrence of perfluorinated compounds in water, sediment and mussels from the Cantabrian Sea (North Spain), *Mar. Pollut. Bull.*, Vol. 62, pp. 948~955.
- Greenpeace East Asia. (2015), Hazardous Footprints Everywhere: Two Faces of Outdoor Industry, 2015, 12, 23 (in Korean).
- Hansen, K. J., Johnson, H. O., Eldridge, J. S., Butenhoff, J. L. and Dick, L. A. (2002), Quantitative characterization of trace levels of PFOS and PFOA in Tennessee River, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 36, pp. 1681~1685.
- Hekster, F., Laane, R. and de Voogt, P. (2003), Environmental and toxicity effects of perfluoroalkylated substances, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, Vol. 179, pp. 99~121.
- Higgins, C. P., Field, J. A., Criddle, C. S. and Luthy, R. G. (2005), Quantitative determination of perfluorochemicals in sediments and domestic sludge, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 40, pp. 3463~3473.
- Holmström, K. E., Johansson, A. K., Bignert, A., Lindberg, P. and Berger, U. (2010), Temporal trends of perfluorinated surfactants in Swedish peregrine falcon eggs (*falco peregrinus*), 1974~2007, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 44, pp. 4083~4088.
- Kannan, K., Giesy, J. P., Rostkowski, P., Yamashita, N., So, M. K., Taniyasu, S., Lam, P. K. S., Falandysz, J., Lee, K. T., Kim, S. K., Khim, J. S., Im, S. H., Newsted, J. L. and Jones, P. D. (2006), Perfluorinated compounds in streams of the Shihwa industrial zone and Lake Shihwa, South Korea, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 25, pp. 2374~2380.
- Kennedy, G. L., Butenhoff, J. L., Olsen, G. W., O'Connor, J. C., Seacat, A. M. and Perkins, R. G. (2004), The toxicology of perfluorooctanoate, *Crit. Rev. Toxicol.*, Vol. 34, pp. 351~384.
- Key, B. D., Howell, R. D. and Criddle, C. S. (1997), Fluorinated organics in the biosphere, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 31, pp. 2445~2454.
- Key, B. D., Howell, R. D. and Criddle, C. S. (1998), Defluorination of organofluorine sulfur compounds by *Pseudomonas* sp. strain D2, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 32, pp. 2283~2287.
- Kim, B. H. and Lee, J. Y. (2010), Policy & management of persistent organic pollutant in Korea, *KIC news*, Vol. 13, pp. 1~10 (in Korean).
- Kim, K. S., Shin, P. M., Yeon, J. M., Ka, J. J., Kim, Y. J. and Cho, C. R. (2010), Investigation of pollution level of PFOA and PFOS in Ambient Air Using LC/MS/MS, *Analytical Science & Technology*, Vol. 23, pp. 15~23 (in Korean).
- Kim, S. K. (2008), "Environmental distribution and fate of perfluorinated compounds (PFCs) as emerging POPs: physicochemical properties, emission, contamination level, inter-phase distribution and long-range transport", *J. Environ. Toxicol.*, 23(3), 143~164(2008) (in Korean).
- Kim, S. K. (2012), Water-based riverine discharge loads and emission factor of perfluorinated surfactants in Korea peninsula, *Chemosphere*, Vol. 89, pp. 995~1002.
- Kim, S. K., Li, D. H., Shoeib, M. and Zoh, K. D. (2014), Contribution of diffuse inputs to the aqueous mass load of perfluoroalkyl acids in river and stream catchments in Korea, *Sci. Total Environ.*, Vol. 470~471, pp. 1430~1440.

24. Kissa, E. (1994), *Fluorinated Surfactants: Synthesis, Properties and Applications*, Marcel Dekker, New York.
25. Kudo, N. and Kawashima, Y. (2003), Toxicity and toxicokinetics of perfluorooctanoic acid in humans and animals, *J. Toxicol. Sci.*, Vol. 28, pp. 49-57.
26. Kwon, B. G., Lim, C. S., Lim, H. J., Na, S. H., Kwon, J. and Chung, S. Y. (2015), Monitoring of perfluorinated compounds (PFCs) in the Yeongsan River Water System, *J. Korean Soc. Eng.*, Vol. 37, pp. 303-311.
27. Jahnke, A., Berger, U., Ebinghaus, R. and Temme, C. (2007), Latitude gradient of airborne polyfluorinated alkyl substances in the marine atmosphere between Germany and South Africa (53°N-33°S), *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 41, pp. 3055-3061.
28. Ju, X., Jin, Y., Sasaki, K. and Saito, N. (2008), Perfluorinated surfactants in surface, subsurface water and microlayer from dalian coastal waters in china, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 42, pp. 3528-3542.
29. Lau, C., Butenhoff, J. L. and Rogers, J. M. (2004), The developmental toxicity of perfluoroalkyl acids and their derivatives, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, Vol. 198, pp. 231-241.
30. Lau, C., Anitole, K., Hodes, C., Lai, D., Pfahles-Hutchens, A. and Seed, J. (2007), Perfluoroalkyl acids: a review of monitoring and toxicological findings, *Toxicol. Sci.*, Vol. 99, pp. 366-394.
31. National Institute of Environmental Research(NIER), (2013), 과불화합물(PFOS와 그 염 및 PFOSF)의 제품 이용 실태 및 관리방안 마련(NIER-SP2013-436) (in Korean).
32. OECD (2006), OECD workshop on perfluorocarboxylic acids (PFCsAs) and precursors, 20-22 November 2006, Stockholm, Sweden.
33. Park, J. E., Kim, S. K., Oh, J. K., Ahn, S. Y., Lee, M. N., Cho, C. R. and Kim, K. S. (2012), Study on concentrations and mass flows of perfluorinated compounds (PFCs) in a wastewater treatment plant, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, Vol. 34, pp. 326-334 (in Korean).
34. Peden-Adams, M. M., Keller, J. M., EuDaly, J. G., Berger, J., Gilkeson, G. S. and Keil, D. E. (2008), Suppression of humoral immunity in mice following exposure to perfluorooctane sulfonate, *Toxicol. Sci.*, Vol. 104, pp. 144-154.
35. Scott, B. F., Spencer, C., Mabury, S. A. and Muir, D. C. G. (2006), Poly and perfluorinated carboxylates in North American precipitation, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 40, pp. 7167-7174.
36. Shin, M. Y., Im, J. K., Kho, Y. L., Choi, K. S. and Zoh, K. D. (2009), Quantitative determination of PFOA and PFOS in the effluent of sewage treatment plants and in Han River, *J. Environ. Health Sci.*, Vol. 35, pp. 334-342.
37. So, M. K., Taniyasu, N., Giesy, J. P., Zheng, J., Fang, Z., Im, S. H. and Lam, P. K. S. (2004), Perfluorinated compounds in coastal waters of Hong Kong, South China, and Korea, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 38, pp. 4056-4060.
38. Son, H. J., Hwang, Y. D., Yoom, H. S., Choi, J. T. and Kwon, K. W. (2013), Detection of perfluorinated compounds (PFCs) in Nakdong River basin, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, Vol. 35, pp. 84-93 (in Korean).
39. Stock, N. L., Furdul, V. I., Muir, D. C. G. and Mabury, S. A. (2007), Perfluoroalkyl contaminants in the Canadian Arctic: evidence of atmospheric transport and local contamination, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 41, No. 10, pp. 3529-3536.
40. Takagi, S., Adachi, F., Miyano, K., Koizumi, Y., Tanaka, H., Watanabe, I., Tanabe, S. and Kannan, K. (2011), Fate of perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in drinking water treatment processes, *Water Res.* Vol. 45, pp. 3925-3932.
41. Taniyasu, S., Kannan, K., Horii, Y., Hanari, N. and Yamashita, N. (2003), A survey of perfluorooctane sulfonate and related perfluorinated organic compounds in water, fish, birds, and humans from Japan, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 37, pp. 2634-2639.
42. Theobald, N., Gerwinski, W., Caliebe, C. and Haarich, M. (2007), Development and validation of a method for the determination of Polyfluorinated Organic Substances in Sea Water, Sediments and Biota, Occurrence of these Compounds in North and Baltic Seas, Report No UBA-FB., 1049.
43. Yamashita, N., Kannan, K., Taniyasu, S., Horii, Y., Petrick, G. and Gamo, T. A. (2005), Global survey of perfluorinated acids in ocean, *Mar. Pollut. Bull.*, Vol. 51, pp. 658-668.
44. UNEP (2009), Report of the conference of the parties of the Stockholm Convention on persistent organic pollutants on the work of its fourth meeting, http://www.pops.int/documents/meetings/poprc/submissions/submission_PFOS_2008.htm.
45. Upham, B. L., Deocampo, N. D., Wurl, B. and Trosko, J. E. (1998), Inhibition of gap junctional intercellular communication by perfluorinated fatty acids is dependent on the chain length of the fluorinated tail, *Int. J. Cancer*, Vol. 78, pp. 491-495.
46. Zushi, Y. and Masunaga, S. (2009), First-flush loads of perfluorinated compounds in stormwater runoff from Hayabuchi River basin, Japan served by separated sewage system, *Chemosphere*, Vol. 76, pp. 833-840.