

서울시 하수처리장 방류수 및 한강 내 PFOA와 PFOS의 과불화화합물 모니터링 연구

신미연 · 임종권 · 고영림* · 최경식** · 조경덕†

서울대학교 보건대학원 환경보건학과, *울지대학교 보건환경과학부, **환경관리공단 환경분석1팀
(2009. 7. 13. 접수/2009. 7. 27. 수정/2009. 8. 14. 채택)

Quantitative Determination of PFOA and PFOS in the Effluent of Sewage Treatment Plants and in Han River

Mi-Yeon Shin · Jong-Kwon Im · Young Lim Kho* · Kyoung-sik Choi ** · Kyung-Duk Zoh†

Department of Environmental Health, School of Public Health, Seoul National University, Seoul 151-747, Korea

*School of Human and Environmental Sciences, Eulgi University, Gyunggi-Do 461-713, Korea

**Environmental Analysis 1 Team, Environmental Management Cooperation, Incheon 404-708, Korea

(Received July 13, 2009/Revised July 27, 2009/Accepted August 14, 2009)

ABSTRACT

Perfluorinated compounds (PFCs) have a wide range of domestic and industrial applications, but they are persistent in the environment. Perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonate (PFOS) are among the metabolites of PFCs and occur at high concentration in the environment. Korea is the largest importer of PFC compounds in the world, therefore, the accumulation of these compounds is possible. In this study, the concentrations of PFOS and PFOA were determined in water samples taken from sewage treatment plants (STPs) and the Han River in Seoul, Korea. After extraction with a HLB cartridge, PFCs in the samples were analyzed by HPLC with an ion trap mass spectrometry in electrospray negative mode. Limits of detection was between 1 and 1.6 ng/l. The result showed that the concentrations of PFOS and PFOA in effluent and influent of the four STPs in Seoul were 60 ~ 570 ng/l, and not detected (nd) ~ 254 ng/l, respectively. The levels of PFOS and PFOA were higher in the effluents which passed through the treatment process than in influent water samples which was against expectation. The concentration of PFOA and PFOS in the Han River was 60 ~ 570 ng/l and nd ~ 254 ng/l, respectively. PFOA was detected in every sample, but PFOS was only detected in the downstreams of the Han River. This result indicates that there is comprehensive contamination of PFCs in the aquatic environment in Korea.

Keywords: perfluorinated compounds, PFOA, PFOS, LC-MS, Han River; Sewage treatment plants

I. 서 론

과불화화합물(perfluorinated compounds)은 의약품, 생활용품, 신중독부산물 등과 더불어 21세기 환경 분야에서 가장 논란이 되고 있는 신중 환경오염물질(emerging contaminants) 가운데 하나로 꼽힌다.¹⁻⁶⁾ 과불화 화합물은 소수성을 지닌 탄소 8개로 구성된 사슬이 불소(F) 분자와 함께 친수성을 지닌 머리에 붙어있

는 형태를 취하고 있으며(Fig. 1), 물과 기름 양쪽 모두에 반발작용을 하고 열적 화학적 안정성이 기반이 되어 가수분해, 광분해, 생분해, 대사분해에 저항하는 독특한 성질이 장점으로 활용되어 표면제, 윤활유, 종이, 섬유코팅제, 광택제, 음식포장용기, 소화제 등으로서 지난 50년 동안 상업적으로 다양한 범위에서 사용되어 왔다.

환경 중에서 높은 빈도로 검출되고 있는 과불화화합물의 주된 물질로는 PFOS(perfluorooctanesulfoate), PFBS(perfluorobutanesulfonate), PFOSA(perfluorooctane-sulfonamide), PFOA(perfluoroocta-noate), PFNA(perfluoronanoic acid) 등이 있으며 특히 이

†Corresponding author : Department of Environmental Health, School of Public Health, Seoul National University
Tel: 82-2-740-8891, Fax: 82-2-745-9104
E-mail: zohkd@snu.ac.kr

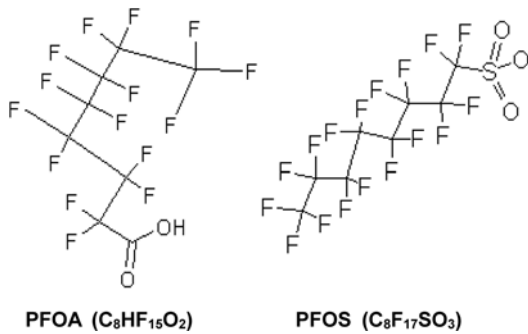


Fig. 1. Chemical structures of PFOA and PFOS.

물질들의 최종 대사체인 PFOS와 PFOA는 전 세계적으로 여러 환경매체 및 인간 혈장 속에서 상대적으로 고농도로 발견되고 있는 주요 물질로 손꼽힌다.^{7,8)} 환경 중에 이들 물질이 유입되는 경로는 테플론 용기, 일회용품, 방수제 등 생활용품 사용 및 제조과정에서의 직접적인 방출, 화재 진압용 소방제의 살포 등을 통하여 잠재적인 환경잔류와 생축적으로 인해 수계는 물론 수중퇴적물, 공기 등의 매체에서 발견되고 있다.^{7,9)} 독특한 점은 휘발성이 적은 성격을 지니고 있는 이들 물질이 과불화화합물의 생산지역과 멀리 떨어진 극지방의 해수와 해양 포유류들에서 발견된다는 점이다.¹⁻³⁾ 이는 polyfluoroalkylated sulfonamides, sulfonamidcohols, fluorotelomer alcohols 같은 상대적으로 휘발성을 지니는 과불화화합물들이 대기 중으로 이동하여 생산지와 멀리 떨어진 해양환경에서 발견되는 것으로 예상되며 캐나다와 북미에서 포집한 기체시료 분석으로 N-Methylperfluorooctane sulfonamidoethanol (N-MeFOSE), N-ethylperfluorooctanesulfonamidoethanol (N-EtFOSE), N-ethylperfluorooctanesulfonamide (N-EtFOSA)를 검출해냄으로서 공기 중의 과불화화합물의 확산을 입증했다. 또한 조류, 어류, 해양포유류의 간과 혈장을 용출하여 PFOS, PFOA, perfluorooctane sulfonamide (FOSA) 등을 정량함으로써 생물계에서 축적된 이들 물질의 농도를 처음으로 밝혔으며, 그 후 지속적으로 동물 및 사람의 혈액을 채혈하여 검출량을 보고하였다.¹⁰⁾

여러 환경 매체에서 수행된 실험들 중 수계에서의 PFCs의 분석 자료는 많이 발표되지 않았다. 이는 수체에서의 양이 수 ppt (ng/l) 혹은 그 이하로 존재함으로써 민감한 분석방법이 요구되었기 때문이다. 그러나 최근에는 여러 방해물질들이 존재하는 수계환경에서, PFCs를 분석할 수 있도록 하는 고감도 기법들의 개발로 수체 내의 조사연구도 지속적으로 진행되고 있다. 예를 들어 캐나다 온타리오의 Etobicoke 하천에서 발생

한 화재 진압용수 방출,¹¹⁾ 일본의 담수 및 해수,^{12,13)} PFCs의 생산 공장이 있는 테네시강,¹⁴⁾ 중국,¹⁵⁾ 타이완¹⁶⁾ 등 주요 아시아 개발도상국에서 PFCs가 수 pg/l에서 μg/l에 이르기까지 검출되었다. 지금까지 우리나라에서 과불화화합물을 측정하는 연구는 최근에 시화호에서 수행된 연구로 PFOS를 측정하는 결과 약 651 ng/l로 이는 조류의 생존까지 위협할 만한 수준으로 고려되고 있다고 보고되었다.¹⁷⁾ 우리나라가 과불화화합물이 포함된 관련 물질의 수입량이 많은 것과 관련하여 이들 과불화화합물의 우리나라 수체 환경 중 오염도 또한 크리라 예상되고, 따라서 오염도 조사가 절실히 필요하다.

본 연구에서는 이들 과불화화합물의 HPLC-MS/MS를 이용하여, 가정하수를 통해 많이 배출되는 것으로 알려진, 과불화화합물의 검출이 예상되는 서울시 하수처리장 내 곳 및 서울과 수도권의 중심부를 흐르는 한강을 대상으로 과불화화합물의 모니터링을 실시하고 그 농도를 외국의 사례와 비교를 통하여 고찰하여 보았다.

II. 연구방법

1. 시료채취 지점 및 채취방법

본 실험의 주요 대상지점은 남한을 대표하는 한강과 서울시 4개의 하수처리장을 중심으로 수행하였다. 연구 대상 물질인 PFCs는 생활전반에 걸쳐 사용되고 있는 각종 생활용품에 상당부분 함유되어 있으므로 사용 후 처리과정을 거친 하수들은 하수처리장을 거쳐 한강으로 유입될 것으로 예상했다. 또한 이를 바탕으로 서울시를 흐르는 한강의 하류 16개 지점과 그 지점들 사이에 분포되어 있는 4개 하수처리장의 유입·유출수에서 PFCs 잔류량을 공간적으로 조사해 보고자 했다. 시료채취지역은 Fig. 2와 같다.

샘플링에 사용된 채수 병은 polypropylene 재질로 만들어진 병 입구가 좁고(narrow mouth), 나선형 뚜껑(screw top)의 1l 용기를 사용하였으며 전 실험과정 동안 시료채취 후 발생 가능한 오염을 줄이기 위하여 테플론 라인을 포함한 실험도구 및 분석물질이 흡착될 가능성이 있는 유리제품들을 배제시켰다. 채수 병은 채수 전 메탄올, 증류수, 샘플링 사이트의 물로 미리 세척하였으며 1l 병으로 수표면을 채수하는 방식으로 사이트당 2병 이상 채수되었다. 채수된 병들은 아이스박스에 저장되어 실험실로 이동되었고 실험실에 도착 즉시 준비된 염산(HCl)을 pH가 2~3 정도가 되도록 첨가하여 혹시 발생할지 모르는 미생물로 인한 분해를 방지코자 하였으며 분석 전까지 냉장고에서 4°C로 보관하였다. 냉장 저장 후에는 24시간 이내에 전처리를 수행했다.

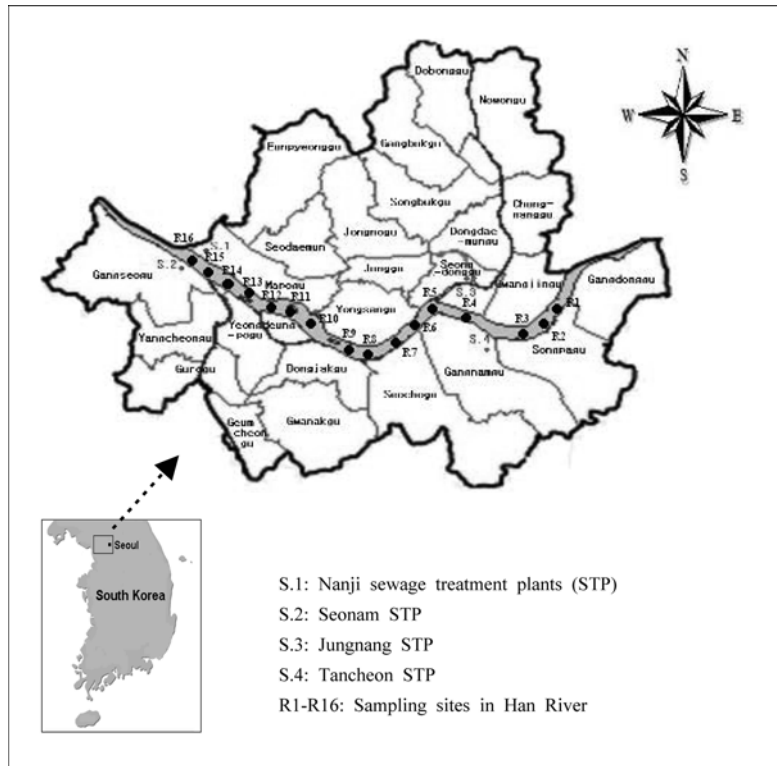


Fig. 2. Sampling sites in Han-river and four sewage treatment plants in Seoul.

2. 전처리 방법

약 4°C에서 저장되었던 물 샘플은 전처리를 수행하기 전에 실온과 비슷해질 때까지 실험실에 둔 다음, 여과기를 이용하여 부유물질이 어느 정도 없어질 때까지 잘 거르고 걸러진 물 샘플은 HLB cartridge와 SPE (solid phase extraction) manifold를 사용하여 Solid phase extraction되었다. 각 SPE cartridge는 먼저 5 ml의 메탄올과 증류수로 각각 씻어 cartridge에 남아있는 유기, 무기물질을 미리 제거한 후 채수된 물을 large volume sampler를 연결하여 진공펌프(KNF, Neuberger D79112)를 이용하여 카트리지에 흘려보낸다.

Large volume sampler는 카트리지에 딱 맞게 끼울 수 있는 형태로서 채수된 물, 500 ml가 카트리지에 모두 흡입될 때까지 연결되었다. 이 때 유량은 1초당 한 방울이 떨어지는 속도로 진공펌프의 압력을 조절하고 물 시료가 카트리지로 흡입되는 동안 카트리지가 건조되지 않도록 살펴졌다.

물이 모두 들어가고 나면 카트리지에 남아있는 물이 분석물질의 농도 계산 시 효율을 떨어뜨리지 않게 하기 위하여 진공펌프의 압력을 높여 완전히 제거한다. 카트리지를 통과해서 나온 물은 모두 버리고 카트리지

에는 메탄올 5 ml를 넣어 걸러진 유기물을 추출한다. 이 때 추출액을 폴리프로필렌(polypropylene) 재질의 tube로 내리고, 고 순도 질소 기체를 이용하여 500 µl가 될 때까지 증발시킨다. 증발이 완료되고 나면 미리 준비해둔 내부표준물질(PFDoA)로 최종 부피가 1 ml가 되도록 제조하고, 분석기에 주입시키기 전에 나일론 syringe filter(polypropylene재질, MFS, pore size 0.20 µm)로 한 번 더 남은 입자를 걸러준다.

3. 분석

과불화화합물의 분석은 ion trap mass spectrometry (Finnigan, USA/LCQ-MS/MS)를 결합하여 electrospray negative ionization 모드로 분석할 수 있는 HPLC (Dionex, USA/P580A LPG, UVD340S, ASI-100)을 이용하였다. 분석시에 사용된 모드는 selected ion monitoring (SIM) 모드로 분자량 대를 선택하여 관찰하였다. 분석에 사용된 컬럼은 eclips plus C-18 컬럼 (50 mm length × 2.1 mm i. d., 5 µm, Agilent, USA)와 guard column (Phenomenex security guard, USA)이었다. HPLC의 사용된 eluent는 1 mM ammonium acetate와 methanol을 70:30(%:%)에서 20:80(%:%)으로

gradient 형태로 사용하였으며, 유량은 300 μ/min을 적용하였다. 시료의 총 분석시간은 27분으로 설정했다. Ammonium acetate buffer는 PFOA와 PFOS를 검출기로 들여보내기 전 이온화를 시키기 위해 사용했다. 과불화화합물을 잘 분리해내기 위하여 pH가 6이 되도록 하여 최적화 시켰다. 분석을 위한 질량분석기기(mass spectroscopy)의 조건은 각각 nebulizer gas pressure는 30 psi, spray cone voltage는 4.5 kV, capillary temperature는 250°C, 그리고 skimmer cone voltage는 -40 V를 사용하였다.

4. QA/QC (Quality assurance/Quality control)

실험값의 정확성과 정밀성을 보장하기 위하여 시료 채취 전 후로 회수율 및 각종 공시험(blank test)을 적절히 수행하였다. 이들은 증류수 500 ml에 각각 50, 100 ng/l의 PFOS와 PFOA 용액을 주입하고, 채수해운 물을 분석하는 것과 동일한 방법으로 전처리를 거쳐 분

석되었다. PFOS와 PFOA 물질의 회수율(recovery)의 결과는 Table 1에 나타내었다. 또한 채수된 물을 정량하기 위하여 각 표준물질에 내부 표준물질(PFDoA)을 첨가하여 저농도에서 고농도 순으로(1~100 ng/ml) 다섯 구간을 두어 각 물질별로 검량선을 작성하였다. 검출 이온에 대한 정보 및 검량선에 관한 결과와 LOD(limit of detection), LOQ(limit of quantification) 값도 역시 Table 2에 나타내었다.

III. 결과 및 고찰

1. 서울시 하수처리장의 PFOA와 PFOS 모니터링 결과

2007년 4월 서울시에 위치한 네 개의 하수처리장을 방문하여 유입 및 유출수를 각각 채수하여 PFOA, PFOS를 분석하였다. 분석결과 및 Spike 회수율 등은 Table 3과 같다. 하수처리장 분석결과 PFOA와 PFOS의 검출범위는 각각 30-570 ng/l과 n.d-254 ng/l를 나타냈다. 하수처리장 네 곳 가운데 PFOA와 PFOS의 농도가 가장 높은 곳은 중랑 하수처리장과 탄천 하수처리장으로 밝혀졌다(Fig. 3의 S.2와 S.4 지점).

하수처리장 네 곳 가운데 PFOA와 PFOS의 농도가 가장 높은 곳은 중랑 하수처리장과 탄천 하수처리장(S.2와 S.4 지점)은 서울시를 가로지르는 한강을 중심으로 아래쪽에 위치하고 있으며, 각각 9개 구 1개 시(관악, 강서, 구로, 금천, 동작, 영등포, 양천구 및 강남과 서초, 광명시의 일부), 4개 구 2개시(강동, 송파, 강남,

Table 1. The level of blank and recoveries for PFOS, PFOA

Analyte	Recovery (n=5)			Laboratory blank (ng/l)
	Conc. level (ng/l)	Mean (%)	RSD (%)	
PFOA	50	78	12	< LOQ
	100	84	6	
PFOS	50	108	10	< LOQ
	100	98	4	

Table 2. The callibration results and limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) of PFOA and PFOS

Compound	Quantitation ions	RSD (relative standard deviation) (%)	MDL (method detection limit) (ng/l)	LOD (ng/l)	LOQ (ng/l)
PFOA	[M-H]- m/z 413	6.3	4	1.6	4
PFOS	[M-COOH]- m/z 499	7.1	2.5	1	2.5

Table 3. Concentrations (ng/l) of PFOA and PFOS in Sewage treatment plants water samples and their spiked recoveries

Sample location in Map	Location	n=(16)	PFCs (ng/l)		Spike recovery (%)		Travel blank (ng/l)
			PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	
S.1	37° 35' 342"N 126° 51'E	Influent water(2)	72, 76	129, 135	59	83	< LOQ
			63, 65	< LOQ	73	67	< LOQ
S.2	37° 34' 419"N 126° 49' 525"E	Influent water(2)	197, 203	94, 99	67	52	< LOQ
			159, 173	247, 264	81	66	< LOQ
S.3	37° 33' 32"N 127° 03' 57"E	Influent water(2)	102, 102	28, 32	88	81	< LOQ
			57, 63	25, 35	87	80	< LOQ
S.4	37° 09' 46"N 126° 37' 19"E	Influent water(2)	71, 77	129, 131	64	71	< LOQ
			560, 580	149, 151	72	76	< LOQ

S1: Nanji STP S2: Seonam STP S3: Jungnang STP S4: Tanchon STP.

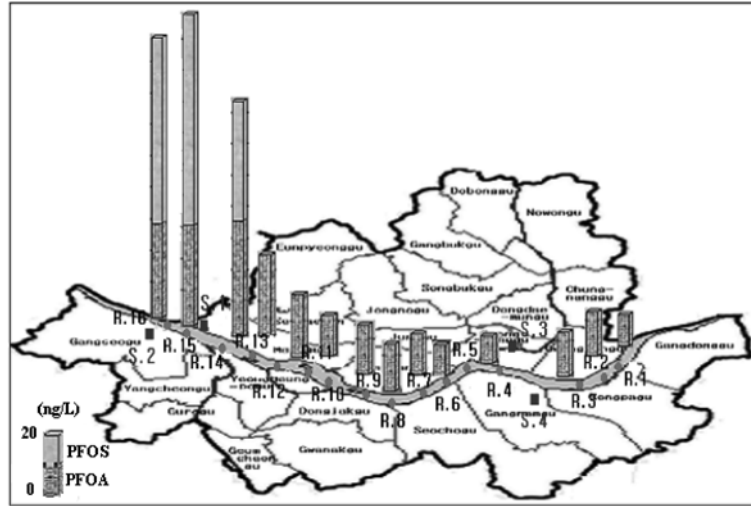


Fig. 3. Distribution of PFOA and PFOS in Han River.

서초구, 하남시, 과천시)에서 유입되는 하수를 처리하고 있다.

S.2와 S.4 지점의 주변 환경을 살펴보면 S.2 인근에는 서울디지털 산업단지가 위치하고 있다. 이곳은 과거 한국에서 최초로 세워진 수출산업의 기지로서 1970년대의 고도 성장기를 겪는 등 공업발전에 기여한 바가 큰 곳이다. 그러나 최근 서울디지털 산업단지로 명칭을 바꾸면서 봉제품, 합성수지제품, 전자기기제품, 광학기계제품 등을 생산했던 공장들이 사라지고 벤처단지가 조성되어 있다. PFCs는 산업 환경의 영향을 상당히 많이 받는 물질들이다. 특히 합성수지제품에 필수적으로 사용되었던 물질이므로 S.2 사이트에서 이들 물질들이 상대적으로 높은 농도로 검출된 이유로 설명될 수 있다.

탄천 하수처리장(S.4 지점)은 서울시 및 하남시와 과천시 일부에서 발생하는 가정의 하수를 처리하고 있다. 이 지역은 최근 서울에서 주된 인구의 증가가 이루어지고 있는 지역이며 가정에서 발생량이 높으리라 추정된다. 또한 하남시에는 1991년에 준공하여 현재까지 운영되고 있는 하남공업단지가 위치하고 있으며 기계 금속, 자동차 및 부품, 섬유, 화학, 전기, 전자부품, 목재, 식음료 등의 다양한 공장들이 위치하고 있다. 이상에 열거한 공장들은 PFCs가 활용되는 주요 산업들과 밀접한 연관을 가지고 있는 업종들이다. 반면, 고려되어질만한 공단지역이 없는 강의 위쪽지역에 위치한 서남 하수처리장과 난지 하수처리장(Fig. 3의 S.1과 S.3 지점)은 상대적으로 낮은 농도가 검출되었다. 이를 토대로 고농도로 검출된 PFCs는 산업 활동과 밀접한 연

관을 지니고 있음을 예상할 수 있었다.

이처럼, 산업활동이 많은 지역 부근의 하수처리장에서 과불화화합물이 높은 농도로 발견된다는 것은 가정에서의 발생보다는 상업지역이나 공업지역에서 발생하는 양이 많다는 것을 의미한다. 하수처리장은 가정하수를 주로 처리하지만, 상업지역에서 발생하는 하수나 공업시대에서 발생하는 과불화화합물들도 하수로도 유입됨을 의미한다. 실제로 Sinclair와 Kannan(2006)의 연구¹⁸⁾에서 일반 가정하수만을 처리하는 하수처리장보다 가정하수와 상업시대에서 발생하는 하수를 같이 처리하는 하수에서 더 높은 농도의 PFOA가 발견되었다. 이는 상업지역이나 공업지역에서 발생하는 하수가 주된 과불화화합물의 발생원임을 의미한다.

분석결과 가운데 특이한 점이 발견되었는데 하수처리장 유입수가 처리과정을 거치면서 PFCs도 함께 처리되어 유입수에서 훨씬 높은 농도가 검출된다는 예상과는 달리 처리를 거친 최종방류수에서 분석된 농도값이 더 높았다는 것이다. 실제로 Sinclair와 Kannan(2006)¹⁸⁾ 등의 연구에 의하면, PFOA와 PFOS의 농도가 공장폐수가 유입되는 하수처리장의 경우, 하수처리 공정을 거친 후에 이들 물질들의 농도의 증가를 보이지 않음을 관찰하였다. 또한 Schultz 등(2006)¹⁹⁾은 이들 물질들의 하수처리장에서의 각 공정에서의 물속에 녹아 있는 형태의 흡착된 형태의 거동에 대하여 실험 결과, PFOA와 PFOS의 농도가 유지되거나, 증가되는 현상을 관찰하였다. 이는 기존의 활성슬러지 공정이 이들 물질들을 효과적으로 제거하지 못함을 보여주는 결과라 하겠다.

또한 각 하수처리장의 처리유량은 S.1에서 S.4 처리장이 각각 100, 200, 171, 110만 m³/day로 검출농도와 연관성은 발견할 수 없었다. spike 회수율 결과를 살펴보면 PFOA가 59~88%, PFOS가 66~83%로 공시험의 회수율 결과 값과 큰 차이를 보이지 않아 신뢰성이 있다고 판단된다.

2. 서울시 한강수계에서의 PFOA와 PFOS 모니터링 결과

서울시 하수처리장의 분석방법과 동일한 방법으로 수행한 한강 내의 PFOA와 PFOS의 분석결과는 Table 4와 같다. 총 16개 사이트를 조사하였으며 모든 샘플은

두 번 측정했다. 각각의 분석결과를 살펴보면 PFOA는 ND (not detect)~37 ng/l의 분포를 보였으며 평균 16 ng/l였다. PFOS는 ND~67 ng/l의 결과를 보였으나 대체로 검출되지 않았으며 Fig. 3의 R.14, R.15, R.16인 조사대상 지역의 하류부근에서 검출되기 시작하였다.

PFOA의 분포양상을 살펴보면 Fig. 3의 R.1에서부터 R.11에 이르는 구간에서는 불검출에서 최고 16 ng/l까지 검출되었으며 R.12에서부터 R.16의 구간은 20~30 ng/l로 전체 16개 사이트의 하류부에 상대적으로 높은 농도를 확인할 수 있었다. PFOS는 세 곳에서 검출되었으며 PFOS가 검출된 구간에서는 PFOA의 농도도 다른 곳들 보다 높은 결과를 나타내었다. 또한 Fig. 3의

Table 4. Concentrations (ng/L) of PFCs in Han-river samples and their spiked recoveries

Sample location in Map	Location	PFCs (ng/l) (n=2)		Spike recovery (%)		Travel blank (ng/l)
		PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	
R.1	37° 32' 31"N 127° 06'E	10	< LOQ	88	102	< LOQ
R.2	37° 31' 48"N 127° 06'E	14	< LOQ	86	100	< LOQ
R.3	37° 31' 14"N 127° 05'E	14	< LOQ	86	87	< LOQ
R.4	37° 31' 22"N 127° 03'E	9	< LOQ	94	79	< LOQ
R.5	37° 31' 38"N 127° 03'E	< LOQ	< LOQ	90	103	< LOQ
R.6	37° 32' 01"N 127° 02'E	10	< LOQ	86	99	< LOQ
R.7	37° 31' 55"N 127° 01'E	13	< LOQ	84	97	< LOQ
R.8	37° 31' 29"N 127° 00'E	15	< LOQ	77	99	< LOQ
R.9	37° 30' 45"N 126° 59'E	16	< LOQ	89	84	< LOQ
R.10	37° 30' 19"N 126° 58'E	< LOQ	< LOQ	89	78	< LOQ
R.11	37° 30' 50"N 126° 57'E	13	< LOQ	94	89	< LOQ
R.12	37° 31' 26"N 126° 56'E	20	< LOQ	93	84	< LOQ
R.13	37° 31' 26"N 126° 55'E	26	< LOQ	100	84	< LOQ
R.14	37° 32' 02"N 126° 55'E	37	38	94	84	< LOQ
R.15	37° 32' 53"N 126° 53'E°	32	67	94	88	< LOQ
R.16	37° 33' 57"N 126° 51'E	30	59	94	91	< LOQ

Table 5. Global comparison of PFOA and PFOS concentration with other studies

Location	Concentration (ng/l)		Reference
	PFOA	PFOS	
Tama River, Japan	Not detect	0.7~157	Saito <i>et al.</i> (2003)
Osaka Bay, Japan		< 4~21	Taniyasu <i>et al.</i> (2003)
Lake Biwa, Japan		< 4~7.4	Taniyasu <i>et al.</i> (2003)
Ariake Bay, Japan		< 9~11	Taniyasu <i>et al.</i> (2003)
Tokyo Bay, Japan	154~192	12.7~25.4	Yamashita <i>et al.</i> (2004)
Gwangyang Bay, South Korea	ND~376	ND~1411	Kang <i>et al.</i> (2005)
Lake Shihwa, South Korea	0.9~62	2.24~651	Rostkowski <i>et al.</i> (2006)
Pearl River Delta, China	0.24~16	0.02~12	So <i>et al.</i> (2004)
Hong Kong	0.73~5.5	0.09~3.1	So <i>et al.</i> (2004)
Guangzhou, China	0.85~13	0.90~99	So <i>et al.</i> (2007)
Yangtze River, China	2.0~260	<0.01~14	So <i>et al.</i> (2007)
Etobicoke Creek, Canada	ND~10600	ND~2210000	Moody <i>et al.</i> (2002)
Lake Ontario (Great Lakes)	15~70	15~121	Boulanger <i>et al.</i> (2004)
Lake Erie, Canada	21~47	11~39	Boulanger <i>et al.</i> (2004)
Tennessee River, US	140~598	74.8~144	Hansen <i>et al.</i> (2002)
Tour-Chyan River, Taiwan	113	4	Tseng <i>et al.</i> (2005)
Nan-Kan River, Taiwan	181	79	Tseng <i>et al.</i> (2005)

R.14에서 R.16에 이르는 구간에서는 PFOA의 농도는 점점 감소하였으며 PFOS의 농도는 점점 증가하였다.

하수처리장의 분석결과를 한강의 조사대상 구간의 남쪽에서 높은 농도 분포를 보였고 한강에서의 분석결과는 하류부에서 상대적으로 높은 분포양상을 확인할 수 있었다. 하수처리장 방류수에서의 높은 농도는 한강으로 유입되면서 강물에 큰 영향을 미치고 있지는 않았다. 또한 조사구간의 하류부로 내려갈수록 농도가 높아지는 것은 상류부에서 PFOA와 PFOS가 축적되어 내려온 결과로 보여진다. 이러한 결과는 PFOA와 PFOS를 포함한 과불화화합물들의 공통된 특징인 여러 분해기작에 대한 저항력이 바탕이 된 결과로서 이동을 거치면서 그 농도가 낮아지지 않고 일정하게 유지되고 있음을 확인할 수 있게 한다는 Hansen 등¹⁰⁾의 조사 결과와 유사했다.

3. 국외 연구와의 비교

현재 수행되고 있는 PFCs에 관한 연구는 국내에서 보다 국외에서 더욱 활발하게 진행되고 있다. 우리나라와 가장 가까운 아시아대륙의 일본과 중국의 조사결과를 살펴보면 일본의 도쿄만, 오사카만, 타마강에서 PFOA가 154~192 ng/l, PFOS가 0.7~157 ng/l,²⁰⁻²²⁾ 중국의 광저우, 양쯔강, 주장삼각주(Pearl River Delta), 홍콩에서 PFOA가 0.73~260 ng/l, PFOS가 <0.01~99

ng/l^{15,23)}로 한강에서의 결과 값과 큰 차이를 나타내고 있지는 않으며, 일부는 일본과 중국이 좀 더 높은 것으로 나타났다(Table 5). 미국과 캐나다의 오대호를 살펴보면 Erie호와 Ontario호에서 PFOA가 15~70 ng/l, PFOS가 15~121 ng/l,²⁴⁾ Tennessee강에서 PFOA가 140~598 ng/l, PFOS가 74.8~144 ng/l²⁵⁾ 한강에서의 결과 값보다 높았다(Table 5). Tennessee강에서 조사된 위의 결과값들이 인간의 생활에 있어서 어떤 악영향을 미치지 않는다고 미국 EPA에서 보고한 바 있다. 폐수처리장의 방류수를 유입하는 타이완의 Tour-chyan강과 Nankan강에서는 PFOA가 113~181 ng/l, PFOS가 4~79 ng/l로 조사되었다.¹⁶⁾ 2004년과 2005년에 우리나라에서 조사된 PFOA와 PFOS의 농도를 살펴보면 마닷물로 이루어진 시화호에서 PFOA가 0.9~62 ng/l, PFOS가 2.24~651 ng/l로,¹⁴⁾ PFOS가 상당히 높게 검출되었다. 또한 우리나라 남해에 위치한 광양만과 낙동강 수계에서 PFOA가 ND~376 ng/l, PFOS가 ND~1411 ng/l로 조사되었다.²⁶⁾ 시화호와 광양만에서의 조사결과는 다른 나라의 분석농도와 비교했을 때 많게는 수십 배나 높아서 우리나라도 이미 과불화화합물에 고농도로 노출되어 있다고 봐야 할 것이다. 또한 2004년 대구가톨릭대학교와 미시간 주립대에서 세계 9개국 11개 주민을 대상으로 한 Kannan 등²⁷⁾의 연구에서, 혈중 PFOA의 조사에서 우리나라 주민의 혈중 농도가 가장

높게 나타나는 등, 인체에서도 고농도로 노출되어 있다고 보고하고 있다. 이는 PFCs가 함유된 물질을 직접 사용함으로써 여러 분해기작에 저항성을 지니는 PFCs의 성격을 바탕으로 먹이사슬의 상위로 올라오면서 생축적되기도 하며, 여러 경로를 통하여 인체로 유입되는 것을 의미한다. 따라서 수계에서 과불화화합물의 규제가 없는 현 실정에서 지속적인 수체에서의 모니터링이 더욱 요구되어야 할 것으로 사료된다.

IV. 결 론

서울시를 흐르는 한강의 하류 및 한강 하류로 유입되는 서울시 네 개 하수처리장의 처리수에서 서울시를 흐르는 한강의 하류 및 한강 하류로 유입되는 서울시 네 개 하수처리장의 처리수에서, PFOA와 PFOS의 분포를 조사하기 위하여 2007년 4월에서 7월에 걸쳐 하수처리장 네 곳의 처리 전 유입수 및 처리 후 방류수 총 8곳과 한강하류 16개 지점에서 각각 채수하여 분석한 결과를 바탕으로 내린 결론은 다음과 같다.

1. 서울시 하수처리장 네 곳에서의 PFOA와 PFOS의 분석결과는 각각 57~580 ng/l, <LOQ~264 ng/l로 검출되었으며 특히 서울을 가로지르는 한강 하류의 남쪽에 위치한 두 곳의 하수처리장에서의 분석결과가 북쪽에 위치한 하수처리장의 농도보다 높게 나타났다.

2. 한강 하류의 남쪽에 위치한 하수처리장 두 곳의 특징을 살펴보면 두 곳 모두 각각 서울 디지털산업단지 및 하남공업단지가 위치하고 있었다. 이들 단지에서는 PFOA와 PFOS 등의 과불화화합물이 검출될 소지가 있는 합성수지제품등을 생산했던 공장 부지였다. 이를 통해 이들 물질의 농도는 산업시설의 영향에 의해 농도가 좌우되어 것으로 사료된다.

3. 한강 내 PFOA와 PFOS를 분석한 결과 PFOA는 ND~37 ng/l, PFOS는 ND~67 ng/l로 검출되었으며 PFOA는 거의 전 구간에서 검출되었다. 하수처리장 방류수는 연구대상 구간의 상류부 및 하류부의 한강에 직접적인 영향을 미치지 않는 것으로 보인다. 그리고 전반적으로 연구대상 구간의 상류부에서 하류부로 흘러내려가는 동안 증가하는 추세를 나타냈다. 이는 과불화화합물이 분해기작에 저항력을 지님으로서, 수체에서 이동하는 동안 그 양이 감소하지 않음을 확인할 수 있다. 검출된 결과치는 사람이나 동물에게 이상을 초래할 만한 영향을 끼치지 못할 수준으로 고려되나 생축적이 되므로 위험성을 간과해서는 안 된다고 파악된다.

본 연구의 결과를 통하여 한강 전반에 걸쳐 PFOA와

PFOS가 검출되는 것을 확인함으로써, 과불화 화합물이 이미 한강 수계 전반에 존재함을 확인하였으며 유입원을 찾아내는 것과 동시에 지속적인 모니터링과 환경 중거동을 연구해야 할 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2006년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구(KRF-2006-311-D00606)이며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

- Giesy, J. P., Kannan, K. : Global distribution of perfluorooctanesulfonate in wildlife. *Environmental Science & Technology*, **35**, 1339-1342, 2001.
- Giesy, J. P., Kannan, K. : Perfluorochemical surfactants in the environment. *Environmental Science & Technology*, **36**, 147-152, 2002.
- Kannan, K., Corsolini, S., Falandysz, J., Oehme, G., Focardi, S., Giesy, J. P. : Perfluorooctanesulfonate and related fluorinated hydrocarbons in marine mammals, fishes, and birds from Coasts of the Baltic and the Mediterranean Seas. *Environmental Science & Technology*, **36**, 3210-3216, 2002.
- Kissa, E. : *Fluorinated surfactants and repellents*. 2nd Ed., Surfactant Science Series, 97, 1-615, 2001.
- Martin, J. W., Smithwick, M. M., Braune, B. M., Joekstra, P. F., Muir, D. C. G., Mabury, S. A. : Identification of long-chain perfluorinated acids in biota from the Canadian Arctic. *Environmental Science & Technology*, **38**, 373-380, 2004.
- Taniyasu, S., Kannan, K., Horii, Y., Hanari, N., Yamashita, N. : A survey of perfluorooctanesulfonate and related perfluorinated organic compounds in water, fish, birds, and humans from Japan. *Environmental Science & Technology*, **37**, 2634-2639, 2003.
- Martin, J. W., Muir, D. C. G., Moody, C. A., Ellis, D. A., Kwan, W. C., Solomon, K. R., Mabury, S. A. : of airborne fluorinated organics and analysis by gas chromatography/chemical ionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, **74**, 584-590, 2002.
- Stock, N. L., Lau, F. K., Ellis, D. A., Martin, J. W., Muir, D. C. G., Mabury, S. A. : Polyfluorinated telomer alcohols and sulfonamides in the north American troposphere. *Environmental Science & Technology*, **39**, 991-996, 2004.
- Higgins, C. P., Field, J. A., Criddle, C. S., Luthy, R. G. : Quantitative determination of perfluorochemicals in sediments and domestic sludge. *Environmental Science & Technology*, **40**, 3463-3473, 2005.
- Hansen, K. J., Clemen, L. A., Ellefson, M. E., Johnson, J. O. : Compound specific, quantitative

- characterization of organic fluorochemicals in biological matrices. *Environmental Science & Technology*, **35**, 766-770, 2001.
11. Moody, C. A., Kwan, W. C., Martin, J. W., Muir, D. C. G., Mabury, S. A. : Monitoring perfluorinated surfactants in biota and surface water samples following and accidental release of fire-fighting foam into etobicoke creek. *Environmental Science & Technology*, **36**, 545-551, 2002.
 12. Taniyasu, S., Kannan, K., Horii, Y., Hanari, N., Yamashita, N. : A survey of perfluorooctanesulfonate and related perfluorinated organic compounds in water, fish, birds, and humans from Japan. *Environmental Science & Technology*, **37**, 2634-2639, 2003.
 13. Yanashita, N., Kannan, K., Taniyasu, S., Horii, Y., Okazawa, T., Petrick, G., Gamo, T. : Analysis of perfluorinated acids at parts-per-quadrillion levels in seawater using liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Environmental Science & Technology*, **38**, 5522-5528, 2004.
 14. Hansen, K. J., Johnson, H. O., Eldridge, J. S., Butenhoff, J. L., Dick, L. A. : Quantitative characterization of trace levels of PFOS and PFOA in Tennessee River. *Environmental Science & Technology*, **36**, 1681-1685, 2002.
 15. So, M. K., Taniyasu, S., Yamashita, N., Giesy, J. P., Zheng, J., Fang, Z. Im, S. H., Lam, P. K. S. : Perfluorinated compounds in coastal waters of Hong Kong, South China, and Korea. *Environmental Science & Technology*, **38**, 4056-4063, 2004.
 16. Tseng, C. L., Liu, L. L., Chen, C. M., Ding, W. H. : Analysis of perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in water and biological tissue samples by liquid chromatography-ion trap mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **1105**, 119-126, 2006.
 17. 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., Jones, P. D. : Perfluorinated compounds in streams of the shihwa industrial zone and lake shihwa, South Korea. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **25**, 2374-2380, 2006.
 18. Sinclair, E., Kannan, K. : Mass loading and fate of perfluoroalkyl surfactants in wastewater treatment plants. *Environmental Science & Technology*, **40**, 1408-1414, 2006.
 19. Schultz, M. M., Higgins, C. P., Huset, C. A., Luthy, R. G., Barofsky, D. F., Field, J. A. : Fluorochemical mass flows in a municipal wastewater treatment facility. *Environmental Science & Technology*, **40**, 7350-7357, 2006.
 20. Saito, N., Sasaki, K., Nakatome, K., Harada, K., Yoshinaga, T., Koizumi, A. : Perfluorooctane sulfonate concentrations in surface water in Japan. *Environmental Contamination & Toxicology*, **45**, 149-158, 2003.
 21. Taniyasu, S., Kannan, K., So, M. K., Gulkowska, A., Sinclair, E., Okazawa, T., Yamashita, N. : Analysis of fluorotelomer alcohols, fluorotelomer acids, and short- and long- chain perfluorinated acids in water and biota. *Journal of Chromatography A*, **1093**, 89-97, 2005.
 22. Yanashita, N., Kannan, K., Taniyasu, S., Horii, Y., Okazawa, T., Petrick, G., Gamo, T. : Analysis of perfluorinated acids at parts-per-quadrillion levels in seawater using liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Environmental Science & Technology*, **38**, 5522-5528, 2004.
 23. So, M. K., Miyake, Y., Yeung, W. Y., Ho, Y. M., Taniyasu, S., Rostkowski, P., Yamashita, N., Zhou, B. S., Shi, X. Y., Wang, J. X., Giesy, J. P., Yu, H., Lam, P. K. S. : Perfluorinated compounds in the Pearl River and Yangtze River of China. *Chemosphere*, **68**(11), 2085-2095, 2007.
 24. Boulanger, B., Vargo, J., Schnoor, J. L., Hornbuckle, K. C. : Detection of perfluorooctane surfactants in Great Lakes water. *Environmental Science & Technology*, **38**, 4064-4070, 2004.
 25. Rostkowski, P., Yamashita, N., So, I. M. K., Taniyasu, S., Lam, P. K. S., Falandysz, J., Kim, S. K., Khim, J. S., Im, S. H., Newsted, J. L., Jones, P. D., Kannan, K., Giesy, J. P. : Perfluorinated compounds in streams of the Shihwa, South Korea. *Environmental Toxicology & Chemistry*, **25**, 2374-2380, 2006.
 26. Kang, J. H. : The study on the Distribution of PFOS and PFOA in Kwangyang Bay and Nakdong River Basin, Master Dissertation Thesis, University, Korea, Yeosu University, 2005.
 27. Kannan, K., Corsolini, S., Falandysz, J., Fillmann, G., Kumar, K. S., Loganathan, B. G., Mohd, M. A., Olivero, J., Van Wouwe, N., Yang, J. H., Aldous, K. M. : Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in human blood from several countries. *Environmental Science & Technology*, **38**, 4489-4495, 2004.