

영산강 수계에서 과불화 화합물의 모니터링 Monitoring of Perfluorinated Compounds (PFCs) in the Yeongsan River Water System

권범근* · 임채승 · 임혜정 · 나숙현 · 권중근* · 정선용[†]
Bum Gun Kwon* · Chae-Sung Lim · Hye-Jung Lim
Suk-Hyun Na · Joongkeun Kwon* · Seon-Yong Chung[†]

전남대학교 공과대학 환경에너지공학과 · *조선이공대학교 생명환경화공과
Department of Environment and Energy Engineering, College of Engineering, Chonnam National University
**Department of Bioenvironmental & Chemical Engineering, Chosun College of Science and Technology*

(Received July 22, 2014; Revised December 9, 2014; Accepted May 29, 2015)

Abstract : To determine the concentrations of selected 10 perfluorinated compounds (PFCs), a field study was conducted in the water body of Yeongsan River Water System. Raw water samples were collected in the spring and the fall, respectively, which included 18 sampling sites. Collected samples were equally mixed and then served as an analytical sample. The concentration of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) were in range of 20.80-92.0 ng/L and ND-28.40 ng/L respectively. Perfluorononanoate (PFNA) and perfluorohexanesulfonate (PFHxS) were ranged from ND to 42.20 ng/L and from ND to 11.47 ng/L. The detection frequencies of other PFCs selected in this study were very sparse at very low concentrations, except for PFOS, PFOA, PFNA and PFHxS. PFOS was higher detection frequency and concentration in both spring and fall, PFOA and PFNA were in spring, and PFHxS was in fall. As a result, the observed concentrations of PFCs in the downtown water area of Gwangju, located in the wastewater treatment plants, were relatively higher than other sampling points.

Key Words : Perfluorinated Compounds, Yeongsan River, Monitoring, Water System, Perfluorooctanesulfonate (PFOS), Perfluorooctanoate (PFOA)

요약 : 이 연구는 영산강 수계 중 수체를 대상으로 10종의 과불화 화합물 (perfluorinated compounds, PFCs)로 인한 오염상태를 파악하기 위한 모니터링을 수행 하였다. 시료채취는 영산강 전수계에 걸쳐 있는 총 18지점에서 이루어졌고, 5-6월인 봄철과 10월인 가을철 두 번에 걸쳐 시료가 채취되었다. 10종의 PFCs 오염물을 대상으로 하여 분석한 결과, 물 시료 중 농도는 PFOS (perfluorooctanesulfonate)가 20.8-92.0 ng/L, PFOA (perfluorooctanoate)가 method detection limit (MDL)-28.40 ng/L로 검출되었으며 PFNA (Perfluorononanoate)가 MDL-42.20 ng/L, PFHxS (perfluorohexanesulfonate)가 MDL-11.47 ng/L로 나타났다. PFOS는 봄과 가을철 모두에서 검출빈도와 그 농도가 높았고, PFOA와 PFNA는 대체로 봄철이, PFHxS의 경우는 가을철에 검출빈도와 농도가 높은 것으로 조사되었다. 하지만 상기 4종을 제외한 다른 PFCs 화학종은 검출빈도가 낮고 매우 낮은 농도인 것으로 나타났다. 하·폐수처리장이 위치한 광주의 도심지역 수계지역의 수체 시료에서 검출된 PFCs의 농도는 타 영산강 수계내 수체 시료에 비해 상대적으로 높은 것으로 나타났다.

주제어 : 과불화 화합물, 영산강, 모니터링, 수체, PFOS, PFOA

1. 서론

신규의 환경오염물질로서 과불화 화합물(perfluorinated compounds, PFCs)에 대한 국내외적 관심이 꾸준히 증가하고 있다.¹⁾ 이들 PFCs는 물과 기름에 대한 저항성을 동시에 갖는 특성 때문에 계면활성제나 얼룩, 기름, 물 등을 방지하는 표면처리제로서 가죽, 피복, 가구, 조리도구, 종이, 랩 등 다양한 제품에 응용되었고 화재진압용 소화제 등으로도 사용되었다.²⁻⁸⁾ 하지만 PFCs는 발암성, 발달독성과 같은 다양한 생물독성뿐만 아니라 환경지속성과 생물농축 등으로 인한 환경상 악영향 때문에 잔류성 유기오염물질 (persistent organic pollutants, POPs)로 분류되었다.⁹⁻¹⁴⁾ 특히, PFCs로 분류되면서 동시에 다른 PFCs의 최종 대사산물로 알려진 perfluorooctane sulfonate (PFOS)와 perfluorooctanoic acid

(PFOA)는 여러 환경매체 및 인간의 혈장 속에서도 비교적 높은 농도로 검출되고 있는 실정이다.^{15,16)} 이런 이유로 PFOS나 PFOA는 스톡홀름협약의 제4차 당사국회의를 통해 제한적 사용만 허용되는 물질(부속서 B)로 등록되었고, 국내에서도 이를 반영한 잔류성 유기오염물질관리법에 따라 규제되는 대상 물질이 되었다.¹⁷⁾ 그래서 모니터링 조사는 PFCs의 환경 중 거동을 파악하는데 있어서 매우 중요한 연구가 될 수 있다.

현재까지 알려지고 있는 PFCs는 거의 모든 환경매체와 오염원이 없는 극지방을 포함한 원거리 지역에까지도 검출되고 있다.¹⁸⁻²⁴⁾ 즉, 엄격한 PFCs에 대한 법적인 규제에도 불구하고 PFCs의 오염이 여전히 보고되고 있는 것이다.²⁵⁻²⁷⁾ 특히 주목해야 할 점은 기존의 POPs와 달리 PFCs는 개발된 1970년대 이후 2000년대 초반까지도 다양한 환경매체에서 그 농도가 지속적으로 증가하였다는 것이다.^{21,28-30)} 예를 들

[†] Corresponding author E-mail: sychung@jnu.ac.kr Tel: 062-530-1858 Fax: 062-530-0742

면, 1994-2008년 사이 약 15년 동안 서울 및 부산지역에서 조사된 인간 혈장에서의 PFOS와 PFOA 농도는 유의성 있게 감소하려는 경향이 나타나지 않았다.²⁵⁾ 이러한 PFCs의 오염 및 노출이 지속되는 이유는 기존 PFCs 비축량의 소비, 규제 이전에 생산되었던 PFCs 함유 제품에서의 환경상 용출, 불화알킬 겔사슬을 가진 acrylate polymer의 점차적인 분해 등에 기인될 수 있다.^{31,32)} 게다가 PFOS를 포함하는 PFCs는 개발도상국에서 여전히 생산중이어서 PFCs의 오염에 기여하고 있다.³³⁾ 그래서 여전히 다양한 환경매체뿐만 아니라 보다 장기적인 관점에서 PFCs의 오염도를 평가하기 위한 모니터링 조사가 필요하다.

기존 PFCs에 관한 모니터링 연구는 수계는 물론이고 수중 퇴적물, 공기 매체 등에서 수행된 바가 있다.^{15,34)} 예를 들면, 캐나다 온타리오 지역의 Etobicokre creek, 일본의 담수와 해수, PFCs 생산 공장이 위치하였던 미국 테네시강, 중국 및 타이완 등이다.^{16,35-39)} 특히, 주요 아시아 국가의 하천에서 PFCs 농도는 수 pg/L에서 수 µg/L에 이르는 것으로 보고되고 있다.³⁵⁻³⁹⁾ 한편, 지금까지 국내 수계에서 PFCs 오염도에 관한 모니터링은 시화호, 한강 및 주요 하수처리장, 4대강 수계 및 전국의 6개 산업단지, 전주 폐수처리장, 낙동강 수계에서 조사되었다.^{3,5,28,40,41)} 하지만 영산강 수계에서 다양한 화학종의 PFCs를 모니터링하는 연구조사가 제한적으로 일부 수행되었으나,^{42,43)} 보다 광범위한 지점에서 PFCs를 모니터링하려는 연구는 없었다.

이 연구의 목적은 광주광역시 및 전라남도지역에 걸쳐 흐르는 영산강 수계를 중심으로 한 다종의 PFCs 오염도를 조사하는 것이다. 그래서 영산강 수계 중 수체(water body)를 오염시킬 것으로 예상되는 10종의 PFCs 오염물질을 모니터링하여 분석하였고, 이 연구결과는 PFCs의 환경 중 거동을 평가하는데 있어서 유용한 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 생각된다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 시료채취 및 방법

이 연구에서 수행된 1차 시료채취는 영산강 수계에서 2013년 5월말부터 6월초에 걸쳐 이루어졌고, 2차 시료 채취는 10월초에 실시되었다. 시료의 채취 지점은 Fig. 1과 Table 1에 나타낸 바와 같이 모두 18곳이었다.

수온과 pH는 시료채취 후 즉시 측정하여 기록하였으며, 시료 보관용 용기는 PFCs의 유리흡착특성을 배제하기 위해 메탄올과 초순수로 미리 세척한 폴리프로필렌 재질의 시료병을 사용하였다. 각 시료는 1 L을 채취하였으며, 대상 시료와 동일한 시료로 3회 이상 시료병을 씻어낸 후 시료를 용기에 담았다. 채취된 시료는 냉암소(-4°C)에 보관하여 실험실로 운반하고 곧바로 분석을 실시하였다. 이 연구에서는 모든 실험과정에서 발생 가능한 오염을 줄이기 위하여 테플론 등 불소소합체 재질의 실험도구 및 분석대상물질이 흡착될 가능성이 있는 유리제품을 배제하였다.

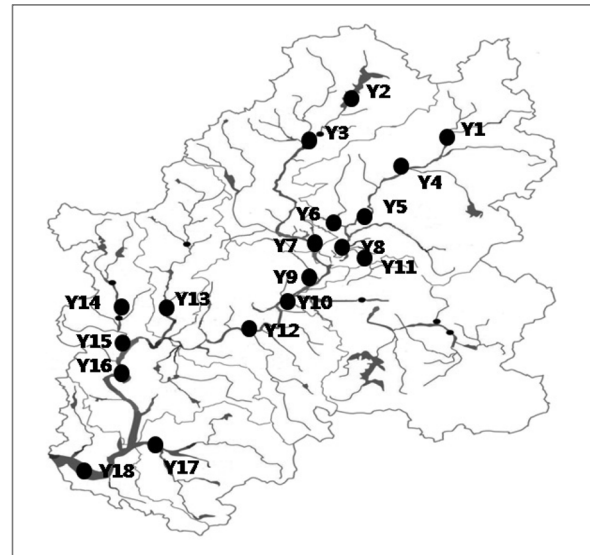


Fig. 1. Sampling sites in the Yeongsan River Water system.

Table 1. Sampling locations

Study name	Sampling location	GPS location: latitude/longitude
Y1	Geumwol bridge, Damyang	35° 20 ' 0,8251 " / 127° 1 ' 3,4845 "
Y2	Hwangryong 1 bridge, Jangseong	35° 18 ' 45,4802 " / 126° 47 ' 29,4463 "
Y3	Hwangryong 2 bridge, Jangseong	35° 18 ' 2,8084 " / 126° 46 ' 22,6037 "
Y4	Yongsan bridge, Gwangju	35° 14 ' 43,9645 " / 126° 53 ' 19,9315 "
Y5	Submerged weir in front of Sewage Treatment Plant, Gwangju	35° 9 ' 10,10641 " / 126° 50 ' 1,0095 "
Y6	Deokheung bridge, Gwangju	35° 9 ' 40,2055 " / 126° 49 ' 31,4665 "
Y7	Songjeong 2 bridge, Gwangju	35° 7 ' 19,3623 " / 126° 46 ' 59,5606 "
Y8	Seochang bridge, Gwangju	35° 6 ' 42,0921 " / 126° 49 ' 10,3227 "
Y9	Seungchon dam, Gwangju	35° 4 ' 4,1973 " / 126° 45 ' 58,6131 "
Y10	Naju bridge, Naju	35° 2 ' 9,3673 " / 126° 43 ' 55,0226 "
Y11	Nampyeong bridge, Naju	35° 2 ' 57,2604 " / 126° 50 ' 21,3009 "
Y12	Juksan dam, Naju	34° 58 ' 16,3659 " / 126° 37 ' 36,0700 "
Y13	Gomak bridge, Hampyeong	35° 2 ' 9,0619 " / 126° 35 ' 27,0142 "
Y14	Hagya bridge, Hampyeong	35° 1 ' 10,1965 " / 126° 31 ' 42,8676 "
Y15	Donggang bridge, Hampyeong	34° 59 ' 6,5095 " / 126° 32 ' 47,8449 "
Y16	Mongtan bridge, Muan	34° 53 ' 59,1648 " / 126° 31 ' 58,4493 "
Y17	Singeum bridge, Yeongam	34° 49 ' 18,8167 " / 126° 34 ' 35,3404 "
Y18	West Regional Headquarters, Korea Coast Guard, Mokpo	34° 47 ' 55,1699 " / 126° 28 ' 5,4907 "

Table 2. Physicochemical properties of PFCs

Compounds	Molecular formula	M.W. (g/mol)	CAS No.	Water solubility (mg/L)	pKa
PFHxA	C ₅ F ₁₁ COOH	314	307-24-4	2.95 × 10 ⁻⁴⁴	0.84 ⁴⁴⁾
PFOA	C ₇ F ₁₅ COOH	414	335-67-1	3.4 × 10 ⁻⁴⁵⁾	2.5 ⁴⁵⁾
PFNA	C ₈ F ₁₇ COOH	464	375-95-1	1.8 × 10 ^{-1 44)}	2-3 ⁴⁶⁾
PFDA	C ₉ F ₁₉ COOH	514	335-76-2	2.8 × 10 ^{-2 44)}	2,606 ⁴⁴⁾
PFUnDA	C ₁₀ F ₂₁ COOH	564	2058-94-8	1.5 × 10 ^{-3 44)}	3,128 ⁴⁴⁾
PFDoDA	C ₁₁ F ₂₃ COOH	614	307-55-1	7.59 × 10 ^{-5 44)}	-
PFBS	C ₄ F ₉ SO ₃	299	29420-49-3	4.62 × 10 ^{4 44)}	0.14 ⁴⁷⁾
PFHxS	C ₆ F ₁₃ SO ₃	399	3871-99-6	7.59 ⁴⁴⁾	0.14 ⁴⁷⁾
PFOS	C ₈ F ₁₇ SO ₃	499	1763-23-1	5.70 × 10 ^{2 48)}	-3.27 ⁴⁸⁾
PFDS	C ₁₀ F ₂₁ SO ₃	599	-	-	-

2.2. 분석대상 물질 및 시약

국내·외의 문헌을 조사한 결과, 다양한 환경매체에서 검출되는 PFCs는 PFOS와 PFOA가 대표적이고,^{3,5,28,29)} 다른 PFCs로 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 검출되는 것으로 알려져 있다.²⁸⁾ 이런 결과를 고려하여, 이 연구에서는 상기 10종의 PFCs를 분석대상물질로 선정하였으며 이들 화합물에 대해 알려진 물리화학적 성질을 Table 2에 정리하였다.

또한, 내부표준물질은 ¹³C₄-PFOS 및 ¹³C₄-PFOA를 Wellington Laboratories사(Canada)로부터 구입하여 사용하였다. 상기 10종의 PFCs의 표준시약 역시 모두 Wellington Laboratories 사로부터 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.

조사대상인 10종의 PFCs 표준물질의 초기 농도는 50 mg/L로 사용할 경우에 각 표준용액 적당량을 취하여 농도에 맞게 methanol로 희석하여 사용하였다. 내부표준물질로 사용된 동위원소물질인 ¹³C₄-PFOS 및 ¹³C₄-PFOA는 -4℃ 이하의 냉장고에 보관하였으며, 분석시 50 ng/mL이 되도록 메탄올로 희석하여 사용하였다.

2.3. 추출

시료의 전처리과정에서 PFCs를 흡착할 수 있는 유리재질의 실험기구와 PFCs를 용출할 수 있는 실험기구의 사용을 모두 배제하였다.

물 시료는 잘 혼합하여 여과하고 미리 초순수 및 메탄올로 세척된 병에 500 mL를 취하고 추출 회수율을 확인하기 위한 검정용 내부표준물질을 주입하였다. 추출과 농축을 위해 OASIS HLB 카트리지(Waters사, 3 cc, 60 mg)를 메탄올

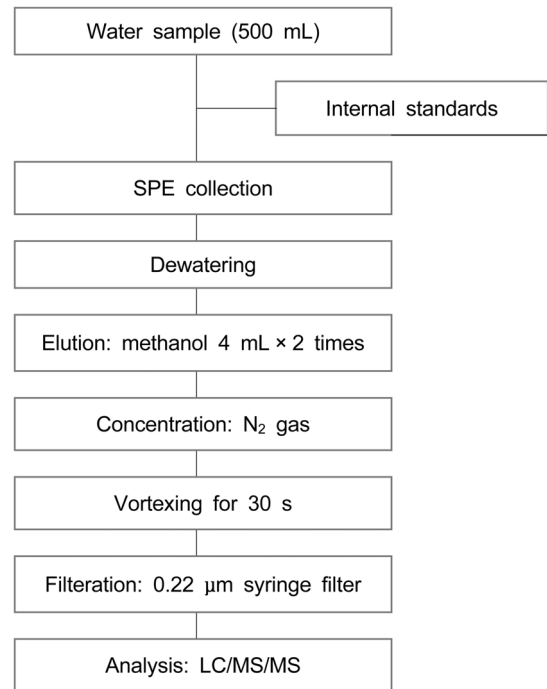


Fig. 2. Analytical procedures for water sample.

과 증류수 각각 5 mL로 활성화하고 시료를 3 mL/min 유속으로 용출시켰다. 방해물질의 제거를 위해 40% 메탄올/초순수 용액을 3 mL 흘려준 뒤 카트리지를 완전 건조시켰다. PFCs 용출을 위해 건조된 카트리지를 메탄올 6 mL로 용출시키고, 질소가스를 이용하여 용출액을 농축하여 최종액을 1 mL로 한 후 여과하여 분석용 최종액으로 사용하였다. 물 시료의 전처리 흐름도를 Fig. 2에 나타내었다.

2.4. 분석

10 PFCs의 분석은 한국환경기술진흥원(Korea Institute of Environmental Science & Technology, Kiest)과 미국환경보호청(United States Environmental Protection Agency, USEPA)의 분석법을 토대로 수행되었다.⁴⁹⁾ 시료의 정량분석은 동위원소 내부표준물질을 이용한 내부표준법을 사용하였다.

이 연구에 사용된 액체크로마토그래피-질량분석기(Liquid Chromatography-Mass Spectrometry/Mass Spectrometry, LC-MS/MS)는 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, 각 물질별 선구이온(Precursor ion)을 선택하여 생성이온(Product ion)을 생성시킨 후 특성이온을 선택하여 다중반응모니터링(Multiple Reaction Monitoring, MRM) 방법을 사용하여 분석하였다.

주입한 시료의 양은 10 μL이었으며, 분석용 LC Column은 Thermo Scientific사의 UPLC 전용컬럼인 BETASIL C18

(100 × 2.1 mm, 5 μm)을 사용하였고 Column의 온도는 30°C가 되도록 유지하였다. 이동상은 20 mM의 Ammonium Acetate 용액과 메탄올을 사용하여 0.2 mL/min의 속도로 흘려주었다. 이때 적용된 이동상의 비율은 시작할 때 메탄올의 비가 5%이었으며, 1분 후에 50%, 11분 후에 90%에서 13.5분까지 유지한 후 비율을 줄여 16분에 10%가 되도록 하였다.

PFCs의 정성분석을 위하여 표준물질과 시료의 머무름 시간을 비교하였고 특정 질량의 이온만을 선택하여 이중으로 검출하는 방법인 MRM을 이용하였다. MRM은 1차 이온화

에서 생성된 특정한 parent 이온을 대상으로 하여 collision cell에서 2차 에너지충격으로 daughter 이온을 생성케 하여 이중으로 질량을 측정하는 방식이다. 이에 따른 각 PFCs 물질별 크로마토그램은 Fig. 3과 같이 나타났다.

조사대상인 PFCs의 표준용액은 1-100 ng/mL 농도가 되도록 단계적으로 조제하였고 내부표준물질을 첨가하여 LC/ESI-MS/MS로 분석하여 얻어진 자료를 내부표준법을 이용하여 검량선을 작성하였다. 각 성분별 검량선의 상관계수 (r^2)는 각 물질별로 0.99 이상의 높은 상관관계를 보였다.

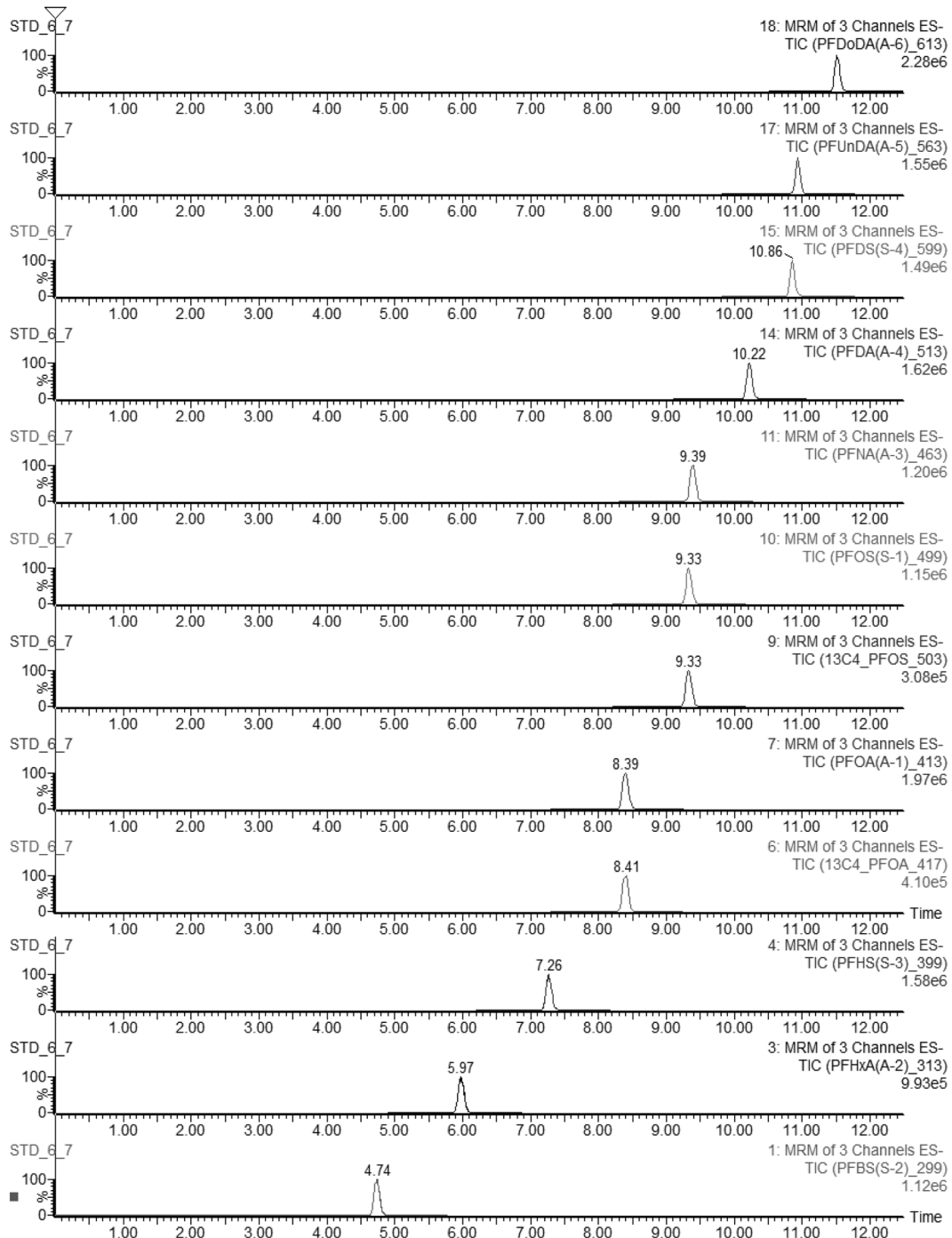


Fig. 3. Negative ESI chromatograms for target PFCs compounds.

2.5. 검출한계 및 회수율

PFCs에 대한 회수율 측정을 위하여 초순수 500 mL에 PFCs 표준용액을 첨가하여 200 pg/mL가 되도록 하였으며, 그 후 전처리과정을 거쳐 표준물질의 농도를 3회 반복 측정하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 회수율은 평균 62.2-106.4%의 값으로 매우 높은 결과를 나타내었으나, PFBS인 경우 62.2%로 가장 낮은 회수율을 나타내었다. 상대표준편차(RSD)는 2.1-11.8%의 범위를 나타내었다.

시료의 검출한계는 초순수의 9개의 시료에 표준물질의 농도를 점차적으로 낮춰 전처리과정을 거쳐 기기분석 후 방법 검출한계(Method Detection Limit, MDL)은 (표준편차 × t값)의 식을 이용하여 계산하였고, 정량한계(Limit of Quantification, LOQ)는 (10 × 표준편차)의 식에 의하여 구하였으며, 이를 Table 4에 제시하였다.

Table 3. Recovery of PFCs compounds

PFCs	Spiked concentration of PFCs (200 pg/mL)	
	Recovery (%)	RSD (%)
PFOA	106.4	2.6
PFHxA	87.7	3.8
PFNA	97.4	4.1
PFDA	103.3	4.4
PFUnDA	100.5	3.6
PFDoDA	101.2	11.8
PFOS	100.8	2.1
PFBS	62.2	4.7
PFHS	104.0	7.9
PFDS	94.2	2.2

Table 4. Method detection limit and limit of quantification for PFCs compounds

PFCs	MDL (pg/mL)
PFOA	1.2
PFHxA	1.4
PFNA	1.9
PFDA	1.8
PFUnDA	0.9
PFDoDA	0.5
PFOS	1.2
PFBS	0.4
PFHxS	1.1
PFDS	1.3

3. 결과 및 고찰

3.1. 영산강 수계에서 측정된 PFCs 농도 분포

우리나라 4대강의 하나로 예로부터 남도의 젖줄이라 불려 온 영산강은 담양군 용명 용추산에서 시작하여 130 km를 흘러 서해안으로 유입되며, 그 유역에는 전라북도 정읍시, 광주광역시, 전라남도 목포시, 나주시, 담양군, 화순군, 장성군, 영광군, 무안군, 함평군, 영암군 등으로 분포되어 있다.

이 연구는 2013년 1차 조사는 5월말부터 6월초(봄)에, 2차 조사는 10월초(가을)에 이루어졌고, 조사지점은 Fig. 1과 Table 1에서 보여진 바와 같이 Y1에서 Y18에 이르는 총 18 곳에서 채수한 영산강 수계시료에서 PFOS, PFOA 등을 포함한 총 10종의 관련 PFCs 화합물의 수계 농도를 조사하였다. 그 결과는 Table 5에 제시하였다.

Table 5. Concentration of PFCs in the Yeongsan River water system

Location	Concentration (ng/L)																				
	PFHxA		PFOA		PFNA		PFDA		PFUnDA		PFDoDA		PFBS		PFHxS		PFOS		PFDS		
	1st sampling	2nd sampling	1st sampling	2nd sampling	1st sampling	2nd sampling	1st sampling	2nd sampling	1st sampling	2nd sampling	1st sampling	2nd sampling	1st sampling	2nd sampling	1st sampling	2nd sampling	1st sampling	2nd sampling	1st sampling	2nd sampling	
Y1	<MDL	<MDL	13.20	3.10	<MDL	1.91	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	6.66	<MDL	<MDL	<MDL	3.87	35.80	25.26	<MDL	3.65	
Y2	<MDL	<MDL	2.60	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0.52	<MDL	<MDL	<MDL	4.50	20.80	32.68	<MDL	<MDL	
Y3	<MDL	<MDL	3.60	1.74	14.20	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	3.83	30.20	29.39	<MDL	<MDL	
Y4	<MDL	<MDL	28.40	3.49	14.40	5.23	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	3.90	22.40	29.52	<MDL	<MDL	
Y5	<MDL	<MDL	10.60	2.70	5.40	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	2.20	4.16	30.60	30.13	<MDL	<MDL
Y6	<MDL	<MDL	23.40	12.76	42.20	4.81	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	8.02	71.00	40.43	<MDL	<MDL	
Y7	<MDL	<MDL	3.20	1.62	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	4.32	31.80	57.64	<MDL	<MDL	
Y8	<MDL	<MDL	11.80	7.65	6.20	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	6.60	11.47	33.00	62.29	<MDL	<MDL
Y9	<MDL	<MDL	11.20	3.61	8.00	1.97	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	4.80	4.45	39.40	85.03	<MDL	<MDL
Y10	<MDL	<MDL	17.00	7.44	15.80	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	2.40	11.39	54.80	56.35	<MDL	<MDL
Y11	<MDL	<MDL	3.60	3.63	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	34.40	36.28	<MDL	<MDL
Y12	<MDL	<MDL	10.00	6.27	7.80	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	3.40	11.44	20.20	50.24	<MDL	<MDL
Y13	<MDL	<MDL	8.20	3.78	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	11.12	<MDL	<MDL	11.12	<MDL	<MDL	92.00	43.33	<MDL	<MDL
Y14	<MDL	<MDL	9.20	4.22	6.60	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	44.40	30.72	<MDL	<MDL
Y15	<MDL	<MDL	14.20	6.35	9.80	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	6.00	9.85	83.00	47.96	<MDL	<MDL
Y16	<MDL	<MDL	14.60	6.61	9.20	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	14.52	<MDL	30.52	14.52	2.20	10.26	51.20	71.42	<MDL	<MDL
Y17	<MDL	<MDL	8.80	6.87	15.80	<MDL	<MDL	<MDL	7.20	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	1.80	8.22	41.60	36.34	<MDL	<MDL
Y18	<MDL	<MDL	15.00	4.60	14.00	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	3.60	7.67	40.20	34.63	<MDL	<MDL

Table 5에서 보여진 바와 같이, 전반적으로 검출되는 빈도가 가장 높은 PFCs는 주로 PFOS, PFOA, PFNA 및 PFHxS로 4종이고, 그 다음으로 PFDoDA와 PFBS이고, 빈도가 가장 낮아서 거의 불검출되는 PFCs로는 PFHxA, PFDA, PFUnDA 및 PFDS인 것으로 조사되었다.

또한, Table 5에서 관찰된 결과는 PFCs의 오염도와 검출빈도가 계절적인 요인과 관련된 가능성을 암시한다. 검출빈도가 가장 높은 4종의 PFCs를 각각 살펴보면, PFOS는 검출빈도도 높고 검출된 농도도 봄과 가을철 모두에서 유사한 수준의 오염도를 보여주고 있다. PFOA와 PFNA의 경우도 상대적으로 검출빈도가 높고, 이때 검출된 농도는 주로 1차 조사시기인 봄철이 가을철에 비해 상대적으로 높은 결과를 보여주었다. 반면에, PFHxS는 봄철에 비해 주로 가을철에 검출빈도와 그 농도가 높은 것으로 나타났다(Table 5). 하지만 계절적 요인을 분명하게 설명하기 위한 보다 장기적인 모니터링이 필요할 것으로 생각된다.

검출빈도가 높은 4종의 각 PFCs의 모니터링 조사결과를 보다 자세하게 살펴보면, 조사된 영산강 수계에서 PFOS의 농도는 20.8~92.0(평균 43.8) ng/L로 측정되었다(Table 5). 영산강 수계에서 조사된 지점 중 Y6, Y9, Y13, Y15, Y16 지점에서의 PFOS 농도는 타 시료 채취지점에 비해 최저 농도인 40.43 ng/L 보다 상대적으로 높은 농도로 검출되었다. Y6, Y9, Y13, Y15, Y16의 조사지점에서 PFOS 농도가 가장 높은 값을 보인 이유는 광주 대도심의 중심지에 위치하고 있어 다양한 점·비점오염원이 존재할 수 있으며, 특히 측정지점을 중심으로 점오염원인 하·폐수처리장이 인접하고 있기 때문인 것으로 생각된다. 기존 연구를 통해 점오염원인 하·폐수처리장은 물론 시료채취지점을 둘러싼 주변 환경에서 기인될 수 있는 비점오염원도 PFOS의 주요 발생원으로 잘 알려져 있다.^{3,5,28,42,43)}

PFOA의 농도는 <MDL에서 28.4(평균 8.2) ng/L의 범위를 나타냈다(Table 5). Y4, Y6 지점의 경우, 타 지점에 비해 높은 농도로 검출되었다. 또한, Y2, Y3, Y7, Y11 지점에서는 <MDL~3.63(평균 2.5) ng/L의 농도범위를 보여주었다. 특히, PFOA의 농도는 앞서 언급된 PFOS의 농도보다 상대적으로 낮은 것으로 나타났다. 기존 연구결과^{42,43)}에 따르면 PFNA와 더불어 PFOA는 주로 국부적인 점오염원에 따른 것으로 추정되어 주변 배출시설을 보다 면밀하게 조사할 필요가 있을 것으로 생각된다.

PFHxS는 <MDL~11.47(평균 3.90) ng/L의 농도범위로, PFNA의 농도는 <MDL~42.2(평균 5.1) ng/L로 검출되었으나 Y2, Y7, Y11, Y13 지점은 1·2차 시료채취 모두에서 불검출되었다. 결과적으로 영산강 수계 중 Y4와 Y6 지점에서 PFOA와 PFNA 농도가 비교적 높은 것으로 나타났다.

또한, Y4, Y5, Y6 지점은 광주 우치동으로 유입되는 생활하수와 같은 점오염원과 초기 강우와 같은 도시 비점오염원 유입이 주요 오염원으로 생각된다. 황룡강 합류 직후 구간인 Y7 지점에서는 상대적으로 수질이 깨끗한 물이 유입되면서 일시적으로 희석되어 PFOA(평균 2.41 ng/L)와

PFNA (<MDL)로 낮게 검출되었고, PFOS는 31.8 ng/L로 검출되어 타 지점에 비해 상대적으로 낮은 농도로 검출된 것으로 보인다.

하지만 나주구간인 Y10, Y11, Y12에서의 PFOS 농도는 영산강 상류지점보다 상대적으로 높았다. 이들 나주구간은 주로 가축을 사육하는 축산지역이어서 축산폐수를 제외한다면, 이 구간은 별다른 PFOS 오염원이 없는 곳이다. 이전 연구결과에 따르면, 나주구간의 PFOS 오염원은 비점오염에 의한 것일 수 있다.^{42,43)} 비록 축산폐수가 PFOS의 오염원이 되는지에 관해서 알려지거나 보고된 바가 없지만, 상술된 주변여건을 고려하여 보면 상대적으로 가축사육두수 증가로 인한 미처리된 고농도 축산폐수가 PFOS 농도를 높이는 잠재적 오염원으로 완전하게 배제될 수는 없다. 왜냐하면 일반적으로 국내에서 발생하는 대부분의 축산폐수는 축사를 청소하는 과정에서 발생되며,⁵⁰⁾ 이 과정에서 세정제나 혹은 소독제가 사용되는데 이들 화학제가 PFCs 계열의 계면활성제 성분을 포함할 수도 있다. 여전히 축산폐수가 PFOS의 오염원일 것으로 추정되지만 추후 연구를 통해 이를 규명해야 할 것으로 생각된다.

상기의 모니터링 결과는 영산강 수계의 급격한 환경변화에 기인될 수 있다. 즉, 영산강 중류에 위치한 광주천은 최근 5년 동안 토지개발이 가속화되었고 대지·도로·주차장 등과 같은 불투수층 면적이 증가되었고 이로 인해 상대적으로 점오염원에 의한 오염물부하비율이 급속도로 증가하여 수질오염이 심화되고 있는 상황이다. 또한, 비점오염원 배출에 의한 광주천의 수질악화가 전반적인 영산강 수계의 수질에 영향을 미칠 것으로 생각된다.

위와 같은 연구조사결과는 다양한 PFCs 오염물이 생활하수나 축산폐수 형태로 유입되고 이를 통해 영산강 수계로 유출될 것으로 생각된다. 그래서 보다 장기간에 걸쳐 PFCs 오염물의 자연수내의 존재 및 거동 등에 관한 모니터링 연구가 지속적으로 수행될 필요가 있다.

3.2. 국내·외 수계에서 측정된 PFCs와 비교

영산강 수계에서 PFOS, PFOA 등 관련 PFCs 화합물의 오염도에 대해 조사된 자료를 Table 5에 나타내었다. 이 결과를 바탕으로 국내·외의 수계에서 수행된 PFOS, PFOA 등 관련 PFCs 화합물의 조사연구를 비교하고자 한다. 우리나라와 인접한 일본, 중국 및 타이완의 조사결과를 보면, 일본의 동경만,³⁶⁾ 타마만,⁵⁰⁾ 중국의 주장삼각주(Pearl River Delta), 광저우강, 양쯔강, 홍콩^{38,51)}에서 PFOS는 ND~99 ng/L, PFOA는 0.24~260 ng/L, 폐수처리장의 방류수를 유입하는 타이완의 Tour-Chyan강과 Nan-kan강은 PFOS 4~79 ng/L, PFOA 113~181 ng/L 농도를 보였다.³⁹⁾ 미국과 캐나다의 오대호를 살펴보면, Erio호 및 Ontario호에서 PFOS 11~121 ng/L, PFOA 15~70 ng/L, 테네시강에서 PFOS 140~598 ng/L, PFOA 74.8~144 ng/L를 나타내었으며,⁵²⁾ 화재 진압용수가 유입되었던 캐나다 Etiobicoke Creek에서는 PFOS ND~2,210,000 ng/L, PFOA ND~10,600 ng/L⁵³⁾로 매우 고농도로

검출되어 인간 및 해양생태계에 크게 위해를 끼칠 가능성이 높다고 생각된다.

국내에서 수행된 연구결과를 살펴보면, 바닷물로 이루어진 시화호에서 PFOS 2.2~651 ng/L, PFOA 0.9~62 ng/L,^{40,54)} 우리나라 남해안에 위치한 광양만의 경우 PFOS ND~1,411 ng/L, PFOA ND~376 ng/L,⁵⁵⁾ 국내의 주요 4대강 수역 및 6개 산업단지의 유출수에서 PFOS ND~1,180 ng/L, PFOA ND~13,850 ng/L,³⁾ 서울시의 주요 하수처리장에서 PFOS ND~256 ng/L, PFOA 60~570 ng/L으로 국외의 결과와 비교하였을 때 최대 수질 배가 높아서 우리나라도 이미 PFCs에 고농도로 노출되었다고 볼 수 있다.^{38,50-55)} 그럼에도 불구하고 영산강 수계 중 수체를 대상으로 수행된 PFCs 농도는 대체로 국내 타지역 및 국외의 다른 하천수에 비해 비교적 그 농도가 낮은 것으로 조사되었다.

4. 결론

이 연구에서 2회에 걸쳐 광주, 전남지역의 영산강 수계에 PFCs의 농도를 조사한 결과, 조사지역에 따라 큰 차이를 보였으며, 연구결과는 타 지역의 수계에 비해 농도가 낮았다. 그러나 PFCs는 지속성, 생물축적성, 생물독성을 갖고 있어 향후 계속적인 조사를 통해 광주, 전남 지역의 수계에서 PFCs의 모니터링 자료를 계속 축적하여 이들 화합물의 오염으로 인한 영향을 예측하고 이를 저감하기 위한 다양한 방안을 강구하고 조사지역의 공간적인 범위도 확대하여 연구를 수행할 필요가 있다.

Acknowledgement

본 연구는 2013년도 광주녹색환경지원센터의 연구비(과제번호: 2013-0864)에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

KSEE

References

1. OECD, OECD workshop on perfluorocarboxylic acids (PFCAs) and precursors, 20-22 November 2006, Stockholm, Sweden (2006).
2. Kim, S. K., "Environmental distribution and fate of perfluorinated compounds (PFCs) as emerging POPs: physico-chemical properties, emission, contamination level, inter-phase distribution and long-range transport," *J. Environ. Toxicol.*, **23**(3), 143~164(2008).
3. Cho, C. R., Eom, I. C., Kim, E. J., Kim, S. J., Choi, K., Cho, H. S. and Yoon, J., "Evaluation of the level of PFOS and PFOA in environmental media from industrial area and four major river basin," *J. Korean Soc. Environ. Anal.*, **12**(4), 296~306(2009).
4. Son, H. J., Yoo, S. J. and Roh, J. S., "Perfluorinated compounds: new challenge and problem," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **31**(12), 1151~1160(2009).
5. Shin, M. Y., Im, J. K., Kho, Y. L., Choi, K. S. and Zoh, K. D., "Quantitative determination of PFOA and PFOS in the effluent of sewage treatment plants and in Han River," *J. Environ. Health Sci.*, **35**(4), 334~342(2009).
6. Kudo, N. and Kawashima, Y., "Toxicity and toxicokinetics of perfluorooctanoic acid in humans and animals," *J. Toxicol. Sci.*, **28**(2), 49~57(2003).
7. Giesy, J. P., Mabury, S. A., Martin, J. W., Kannan, K., Jones, P. D., Newsted, J. L. and Coady, K., "Perfluorinated compounds in the great lakes," *The Handbook of Environ. Chem.*, **5**, 391~438(2006).
8. Kissa, E., *Fluorinated Surfactants: Synthesis, Properties, and Applications*, Marcel Dekker, New York(1994).
9. Upham, B. L., Deocampo, N. D., Wurl, B. and Trosko, J. E., "Inhibition of gap junctional intercellular communication by perfluorinated fatty acids is dependent on the chain length of the fluorinated tail," *Int. J. Cancer*, **78**, 491~495(1998).
10. Lau, C., Butenhoff, J. L. and Rogers, J. M., "The developmental toxicity of perfluoroalkyl acids and their derivatives," *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **198**, 231~241(2004).
11. Hekster, F., Laane, R. and De Voogt, P., "Environmental and toxicity effects of perfluoroalkylated substances," *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, **179**, 99~121(2003).
12. Kennedy, G. L., Butenhoff, J. L., Olsen, G. W., O'Connor, J. C., Seacat, A. M. and Perkins, R. G., "The toxicology of perfluorooctanoate," *Crit. Rev. Toxicol.*, **34**, 351~384(2004).
13. Lau, C., Anitole, K., Hodes, C., Lai, D., Pfahles-Hutchens, A. and Seed, J., "Perfluoroalkyl acids: a review of monitoring and toxicological findings," *Toxicol. Sci.*, **99**, 366~394(2007).
14. Peden-Adams, M. M., Keller, J. M., EuDaly, J. G., Berger, J., Gilkeson, G. S. and Keil, D. E., "Suppression of humoral immunity in mice following exposure to perfluorooctane sulfonate," *Toxicol. Sci.*, **104**, 144~154(2008).
15. Martin, J. W., Muir, D. C. G., Moody, C. A., Ellis, D. A., Kwan, W. C., Solomon, K. R. and Mabury, S. A., "Collection of airborne fluorinated organics and analysis by gas chromatography/chemical ionization mass spectrometry," *Anal. Chem.*, **74**, 584~590(2002).
16. Stock, N. L., Lau, F. K., Ellis, D. A., Martin, J. W., Muir, D. C. G. and Mabury, S. A., "Polyfluorinated telomer alcohols and sulfonamides in the north American troposphere," *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 991~996(2004).
17. Kim, B-H. and Lee, J-Y., "Policy & management of persistent organic pollutant in Korea," *KIC News*, **13**, 1~10(2010).
18. Giesy, J. P. and Kannan, K., "Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife," *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 1339~1342(2001).
19. Yamashita, N., Kannan, K., Taniyasu, S., Horii, Y., Petrick, G. and Gamo, T., "A global survey of perfluorinated acids in Oceans," *Mar. Pollut. Bull.*, **51**, 658~668(2005).
20. Scott, B. F., Spencer, C., Mabury, S. A. and Muir, D. C. G., "Poly and perfluorinated carboxylates in north American pre-

- precipitation," *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 7167~7174(2006).
21. Smithwick, M., Norstrom, R. J., Mabury, S. A., Solomon, K., Evans, T. J., Stirling, I., Taylor, M. K. and Muir, D. C. G., "Temporal trends of perfluoroalkyl contaminants in polar bears (*Ursus maritimus*) from two locations in the North American Arctic, 1972-2002," *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 1139~1143(2006).
 22. Jahnke, A., Berger, U., Ebinghaus, R. and Temme, C., "Latitude gradient of airborne polyfluorinated alkyl substances in the marine atmosphere between Germany and South Africa (53°N-33°S)," *Environ. Sci. Technol.*, **41**(9), 3055~3061(2007).
 23. Stock, N. L., Furdui, V. I., Muir, D. C. G. and Mabury, S. A., "Perfluoroalkyl contaminants in the Canadian Arctic: evidence of atmospheric transport and local contamination," *Environ. Sci. Technol.*, **41**(10), 3529~3536(2007).
 24. Young, C. J., Furdui, V. I., Franklin, J., Koerner, R., Muir, D. C. G. and Mabury, S. A., "Perfluorinated acids in Arctic snow: new evidence for atmospheric formation," *Environ. Sci. Technol.*, **41**(10), 3455~3461(2007).
 25. Harada, K. H., Yang, H. R., Moon, C. S., Hung, N. N., Hitomi, T., Inoue, K., Niisoe, T., Watanabe, T., Kamiyama, S., Takenaka, K., Kim, M. Y., Watanabe, K., Takasuga, T. and Koizumi, A., "A levels of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid in female serum samples from Japan in 2008, Korea in 1994-2008 and Vietnam in 2007-2008," *Chemosphere*, **79**(3), 314~319(2010).
 26. Holmström, K. E., Johansson, A. K., Bignert, A., Lindberg, P. and Berger, U., "Temporal trends of perfluorinated surfactants in Swedish peregrine falcon eggs (*falco peregrinus*), 1974-2007," *Environ. Sci. Technol.*, **44**(11), 4083~4088(2010).
 27. Zushi, Y. and Masunaga, S., "First-flush loads of perfluorinated compounds in stormwater runoff from Hayabuchi River basin, Japan served by separated sewage system," *Chemosphere*, **76**(6), 833~840(2009).
 28. Park, J. E., Kim, S. K., Oh, J. K., Ahn, S. Y., Lee, M. N., Cho, C. R. and Kim, K. S., "Study on concentrations and mass flows of perfluorinated compounds (PFCs) in a wastewater treatment plant," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **34**(5), 326~334(2012).
 29. Holmström, K., Jämborg, U. and Bignert, A., "A temporal trends of PFOS and PFOA in common guillemot eggs from Baltic Sea, 1968-2003," *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 80~84(2005).
 30. Verreault, J., Berger, U. and Gabrielsen, G. W., "Trends of perfluorinated alkyl substances in herring gull eggs from two coastal colonies in Northern Norway, 1983-2003," *Environ. Sci. Technol.*, **41**(19), 6671~6677(2007).
 31. USEPA, Perfluorocarboxylic acid content in 116 articles of commerce, <http://www.epa.gov/nrmrl/news/102009/news102009.html>(accessed month day, year)(2009).
 32. Russell, M. H., Berti, W. R., Szostek, B. and Buck, R. C., "Investigation of the biodegradation of a fluoroacrylate polymer product in aerobic soils," *Environ. Sci. Technol.*, **42**(3), 800~807(2008).
 33. UNEP, "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"(accessed month day, year)(2009).
 34. Higgins, C. P., Field, J. A., Criddle, C. S. and Luthy, R. G., "Quantitative determination of perfluorochemicals in sediments and domestic sludge," *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 3463~3473(2005).
 35. Taniyasu, S., Kannan, K., Horii, Y., Hanari, N. and Yamashita, N., "A survey of perfluorooctane sulfonate and related perfluorinated organic compounds in water, fish, birds, and humans from Japan," *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 2634~2639(2003).
 36. Yanashita, N., Kannan, K., Taniyasu, S., Horii, Y., Okazawa, T., Petrick, G. and Gamo, T., "Analysis of perfluorinated acids at parts per quadrillion levels in seawater using liquid chromatography tandem mass spectrometry," *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 5522~5528(2004).
 37. Hansen, K. J., Johnson, H. O., Eldridge, J. S., Butenhoff, J. L. and Dick, L. A., "Quantitative characterization of trace levels of PFOS and PFOA in Tennessee River," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1681~1685(2002).
 38. So, M. K., Taniyasu, N., Giesy, J. P., Zheng, J., Fang, Z., Im, S. H. and Lam, P. K. S., "Perfluorinated compounds in coastal waters of Hong Kong, South China, and Korea," *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 4056~406(2004).
 39. Tseng, C. L., Liu, L. L., Chen, C. M. and Ding, W. H., "Analysis of perfluorooctane sulfonate and related fluorochlorinated compounds in water and biological tissue samples by liquid chromatography-ion trap mass spectrometry," *J. Chromatogr. A*, **1105**, 119~126(2006).
 40. 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., "Perfluorinated compounds in streams of the Shihwa industrial zone and Lake Shihwa, South Korea," *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 2374~2380(2006).
 41. Son, H. J., Hwang, Y. D., Yoom, H. S., Choi, J. T. and Kwon, K. W., "Detection of perfluorinated compounds (PFCs) in Nakdong River basin," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **35**(2), 84~93(2013).
 42. Kim, S-K., Li, D-H., Shoeib, M. and Zoh, K-D., "Contribution of diffuse inputs to the aqueous mass load of perfluoroalkyl acids in river and stream catchments in Korea," *Sci. Total Environ.*, **470-471**, 1430~1440(2014).
 43. Kim, S-K., "Water-based riverine discharge loads and emission factor of perfluorinated surfactants in Korea peninsula," *Chemosphere*, **89**, 995~1002(2012).
 44. Ding, G. and Peijnenburg, W. J. G. M., "Physicochemical properties and aquatic toxicity of poly- and perfluorinated compounds," *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **43**, 598~678(2013).
 45. Prevedouros, K., Cousins, I. T., Buck, R. C. and Korzeniowski, S. H., "Source, fate and transport of perfluorocarboxylates," *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 32~44(2006).
 46. http://en.wikipedia.org/wiki/Perfluorononanoic_acid.
 47. Du, Z., Deng, S., Bei, Y., Huang, Q., Wang, B., Huang, J. and Yu, G., "Adsorption behavior and mechanism of perfluoro-

- nated compounds on various adsorbents-A review," *J. Hazard. Mater.*, **274**, 443~454(2014).
48. Brooke, D., Footitt, A. and Nwaogu, T. A., Environmental Risk Evaluation Report: Perfluorooctane Sulfonate (PFOS), UK Environment Agency(2004).
 49. KIEST, Manual for analysis and degradability estimation of perfluorinated chemicals, p. 83(2008).
 50. <http://export.ecotrade.or.kr/term.asp?cmd=view&area=env&TermID=730404>.
 51. Saito, N., Sasaki, K., Nakatome, K., Harada, K., Yoshinaga, T. and Koizumi, A., "Perfluorooctane sulfonate concentrations in the surface water in Japan," *Environ. Contam. Toxicol.*, **45**, 149~158(2003).
 52. So, M. K., Miyake, Y., Yeung, W. Y., Ho, Y. M., Taniyasu, S., Rostkowski, P., Yamashita, N., Zhou, B. and Lam, P. K. S., "Perfluorinated compounds in the Pearl River and Yangtze River of China," *Chemosphere*, **68**(1), 2085~2095(2007).
 53. Boulanger, B., Vargo, J., Schnoor, J. L., Hornbuckle, K. C., "Detection of perfluorooctane surfactants in Great Lakes water," *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 4064~4070(2004).
 54. Moody, C. A., Kwan, W. C., Martin, J. W., Muir, D. C. G. and Mabury, S. A., "Monitoring perfluorinated surfactants in biota and surface water samples following and accidental release of fire-fighting foam into Etobicoke creek," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 545~551(2002).
 55. Rostkowski, P., Yamashita, N., So, I. M. K., Taniyasu, S., Lam, P. K. S., Falandydysz, J., Kim, S. K., Khim, J. S., Im, S. H., Newsted, J. L., Jones, P. D., Kannan, K. and Giesy, J. P., "Perfluorinated compounds in streams of the Shihwa, South Korea," *Environ. Toxicol. & Chem.*, **25**, 2374~2380(2006).