

등근성게(*Mesocentrotus nudus*)를 이용한 과불화화합물의 생태독성평가

최훈¹ · 이주욱¹ · 이승민¹ · 전형주¹ · 허승¹ · 황운기^{2*}

¹국립수산과학원 서해수산연구소 자원환경과

²국립수산과학원 어장환경과

Ecotoxicity Evaluation of PFCs using Marine Invertebrate, Sea Urchin (*Mesocentrotus nudus*)

Hoon Choi¹, Ju-Wook Lee¹, Seung-Min Lee¹, Hyung-Ju Jeon¹, Seung Heo¹, Un-Ki Hwang^{2*}

¹West Sea Fisheries Research Institute, National Institute of Fisheries Science (NIFS), Incheon 22383, Korea

²Division of Marine Environment Research, National Institute of Fisheries Science (NIFS), Busan 46083, Korea

Corresponding Author

Un-Ki Hwang

Division of Marine Environment Research,

National Institute of Fisheries Science

(NIFS), Busan 46083, Korea

E-mail : vngi1@korea.kr

Received : October 30, 2021

Revised : November 01, 2021

Accepted : November 08, 2021

본 연구에서는 과불화화합물 PFOA와 PFOS potassium salt가 *Mesocentrotus nudus*의 10 min-수정률과 48 h-정상유생발생률에 미치는 독성영향을 반수영향농도, 무영향농도, 최소영향농도 등의 독성값 계산을 통해 확인하였다. PFOA와 PFOS potassium salt에 대한 10 min-수정률의 EC₅₀ 값은 각각 1346.43 mg/l와 536.18 mg/l로 나타났으며, 48 h-정상유생발생률의 EC₅₀ 값은 각각 42.67 mg/l와 17.81 mg/l로 나타났다. 최근 연구에 의하면, 환경 내의 PFOA와 PFOS의 농도는 지속적으로 감소하였으며, 성게류에게 급성독성을 나타낼 정도는 아닌 것으로 나타났다. 하지만 생물체내에서는 여전히 높은 농도로 관측되고 있다. 결국, PFOA와 PFOS는 생물체의 생애 전주기에 걸쳐 체내 축적이 가능하기 때문에, 연안환경에 서식하는 해양생물을 이용한 생애 전주기적 만성독성 연구가 필요할 것이다.

In this study, the toxic effects of PFOA and PFOS potassium salt on *Mesocentrotus nudus* using 10 min-fertilization rate and 48 h-normal embryogenesis were confirmed through the calculation of toxicity values such as Non-observed effective concentration, Low-observed effective concentration, and 50% of effective concentration. The case of 10 min-fertilization rate and 48 h-normal embryogenesis showed the concentration-dependent reduction pattern when exposed to PFOA and PFOS potassium salt, in tested concentration, respectively. The EC₅₀ values of 10 min-fertilization rates for PFOA and PFOS potassium salt were 1346.43 mg/l and 536.18 mg/l, respectively, and the EC₅₀ values of 48 h-normal embryogenesis were 42.67 mg/l and 17.81 mg/l, respectively. Both toxicity test methods showed high toxicity sensitivity to PFOS potassium salt. Recent studies have shown that the concentration of PFOA and PFOS in the marine environment has continuously decreased, and it is not enough to show acute toxicity to sea urchin. However, PFOA and PFOS have a very long half-life and can accumulate throughout the life of marine life, so it is still observed at a high concentration in shellfish. Therefore, a study on chronic toxicity through the whole-life cycle of marine organisms in coastal environments should be needed.

Keywords: PFCs(과불화화합물), PFOA, PFOS potassium salt, Invertebrate(무척추동물), *Mesocentrotus nudus*(등근성게)

서론

과불화합물(PFASs; Poly-and Perfluoroalkyl substances)은 합성 유기 화합물질의 한 종류로, 지방족 탄화수소(Aliphatic hydrocarbon)의 수소가 전체적(per) 혹은 부분적(poly)으로 불소(fluorine)로 치환되고, 다양한 작용기를 통해 소수성(Hydrophobic) 및 소유성(Oleophobic) 특성을 가지고 있다(Lindstrom et al., 2011; Kim et al., 2020). 이러한 특징으로 과불화합물은 유화제, 주방세척제, 샴푸, 광택제 등의 계면활성제로 사용되거나, 방수나 방유 처리가 필요한 옷, 가구, 카펫, 종이 음식물 포장 등 생활용품의 표면 처리제 등을 포함하여 다양한 산업적 용도로 1950년도 이래로 계속 사용되어 왔다(Liu et al., 2008; Suja et al., 2009; Giesy et al., 2010; Buck et al., 2011). 하지만, 과불화합물은 구조적으로 탄소-불소 사이에 결합력이 강한 공유결합이 형성되어, 고열, 광분해 가수분해 등에 안정성 및 내성을 제공하고, 분해가 잘 일어나지 않는 특징을 가진다(Giesy and Kannan, 2001; Higgins and Luthy, 2006). 이러한 특징을 가진 과불화합물은 환경 내에서 비교적 낮은 농도(pg-ng/l)로 검출되기도 하지만(Shin et al., 2009), 잔류성으로 인하여 생물에게 장기적으로 노출·축적됨에 따라 다양한 영향을 미칠 수 있다(Peden-Adams et al., 2007).

특히, 대표적인 과불화합물인 PFOA (perfluorooctanoic acid)와 PFOS (Perfluorooctane sulfonate)의 반감기는 매우 길어, 환경 내로 한번 배출되면 분해되지 않고 오랜 기간 잔존할 수 있다(Martin et al., 2002). 또한, PFOA와 PFOS는 다양한 과불화합물 전구물질들의 최종분해산물로서(Ellis et al., 2001; Dinglasan et al., 2004; Parsons et al., 2008), 다양한 환경매체 내에 존재하는 과불화합물 중 가장 높거나, 상대적으로 높은 농도로 검출되고 있다(Stock et al., 2004; Ahrens, 2011). 이에, 국제적으로 PFOA와 PFOS의 생물학적 축적 가능성, 독성 등을 근거로, PFOS와 PFOA 염화물은 2009년 5월 스톡홀름 협약의 부속서 B(생산 및 사용제한)에 등재하고, PFOA와 관련물질들은 2019년 5월 부속서 A(생산, 사용 및 수출입 금지)에 등재하여 잔류성유기오염물질(POPs; Persistent Organic Pollutants)로서 관리되고 있는 상황이다(UNEP, 2009; UNEP, 2019).

지금까지 과불화합물에 대한 관심과 지속적인 관리로 인하여, PFOA와 PFOS에 대한 많은 연구와 모니터링이 진행되어 왔다(Martin et al., 2002). 우리나라의 경우 4대강(한강, 금강, 낙동강, 영산강), 하천, 연안의 수환경 및 퇴적물뿐만 아니라 주요 정수장이나 방류수에서도 PFOA와 PFOS 농도가 ng/l 수준으로 보고된 바 있다(Kim, 2008; Yeo et al., 2012; Paik et al., 2014; Kwon et al., 2015; Paik and Kam, 2015; Paik and Kam, 2017; Son et al., 2017; Yoon et al., 2018). 또한, 지속적인 유해성·위해성 연구를 통하여, 과불화합물이 다양한 생물종에게 신경독성, 면역독성, 생식독성을 나타내며, 기형유발, 발암, 내분비계장애 등을 유발하는 것을 확인하였다(Liu et al., 2007; Peden-Adams et al., 2007; Qazi et al., 2009; Choi et al., 2016). 하지만, 지금까지의 연구는 물벼룩, 어류 등 주로 담수생물에 대한 유해성 실험위주로 수행되어 왔으며, 해양환경 및 연안환경에 서식하는 무척추동물, 특히 성게와 같은 지표종에서 과불화합물에 대한 연구는 거의 보고되지 않았다.

이에 따라, 본 연구에서는 광범위한 환경오염이 잘 알려져 있는 대표적 과불화합물인 PFOA (Perfluorooctanoic acid)와, PFOS의 염화물인, POS (Heptadecafluorooctanesulfonic acid potassium salt)가 연안환경에 미치는 영향을 확인하기 위하여, 해양환경공정시험기준 공시시험종인 *M. nudus*에 미치는 10 min-수정물과 48 h-경상 유생발생률 급성독성 시험을 수행하였다. 또한, 독성값의 계산을 통하여 연안구역에 서식하는 해양 무척추동물에게 미칠 수 있는 과불화합물의 기준농도를 제시하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 시험생물 및 생식세포 획득

조간대에 서식하는 무척추동물 등근성게(*Mesocentrotus nudus*)는 2021년 8월 대한민국 충청남도 태안군 모항리 연안(36°46'38"N, 126°07'26"E)에서 어획된 생물을 구매하였으며, 저온상태로 실험실까지 신속하게 이송해 실험에 사용하였다. 시험생물로는 바늘이 단단한 10 cm 이상의 개체를 10마리 이상 선별하여, 표면의 이물질을 해수로 세척하여 사용하였다. 이 과정에서 사용된 해수

Table 1. Information of the PFCs used in this study

Toxicants	Linear formula	CAS no.	Partition coefficient : n-octanol/water (Log Pow)	Target concentration (mg/l)	Manufacturer
PFOA (Perfluorooctanoic acid)	CF ₃ (CF ₂) ₆ COOH	335-67-1	6.30	0~1600	Sigma-aldrich
PFOSK (PFOS potassium salt; Heptadecafluorooctanesulfonic acid potassium salt)	CF ₃ (CF ₂) ₇ SO ₃ K	2795-39-3	-1.08		

는 자연해수를 pore size 0.45 μm 의 membrane filter로 여과한 여과해수를 사용하였다.

생식세포의 유도(방난 및 방정)를 위하여, *M. nudus*는 체강 내로 0.5 M의 KCl 용액을 1 ml 주입하였으며, 생식공으로부터 배출되는 정자와 난자를 비커에 포집하였다. 이때 생식공이 비커에 충분히 잠기도록 담구어 자연스럽게 배출될 수 있도록 하였다. 충분히 수집된 생식세포는 세정 후에 인공수정을 통해 수정률을 확인하고 시험에 사용했다(Fig 1-A, B).

2. 시험물질 제조

본 시험을 위하여 사용된 과불화합물은 PFOA (Perfluorooctanoic acid)와 PFOSK (PFOS potassium salt; Heptadecafluorooctanesulfonic acid potassium salt)를 사용하였다. 독성실험을 위하여 PFOA와 PFOSK는 Dimethyl sulfoxide (DMSO)를 carrier solvent로 사용하여, 고농도(1,000 g/l)의 stock solution을 제조하였다. 각 노출농도 별 독성시험용액은 stock solution을 0.45 μm membrane filter (Advantec, Toyo Roshi Kaisha Ltd., Japan)로 여과한 여과해수로 희석하여 사용하였다. 이때 carrier solvent로 사용한 Dimethyl sulfoxide; DMSO (Merck, Darmstadt, Germany)의 농도가 시험생물의 무영향농도(NOEC; Non-observed Effective Concentration)인 1 ml/l 이하로 설정될 수 있도록 하였다(Manzo et al., 2006). 시험물질과 독성시험용액의 기본정보는 Table 1에 나타내었다. 시험물질의 독성시험농도는 사전에 range test를 수행하여 최고농도를 설정하였으며, range test는 최고농도 10,000 mg/l를 10배수로 serial dilution하여 시행하였다.

3. 수정률 및 정상유생발생을 시험

수정률의 경우, *M. nudus*의 정자 1 μl 를 독성시험용액이 농도 별로 10 ml씩 분주된 6 well plate에 분주하여 30 min 동안 노출시켰다. 30 min 이후 10~15개/ml의 난자를 넣고, 10 min 동안 수정할 시간을 뒤 난자의 수정막 형성 유·무를 확인했다(Fig. 1-C, D). 수정막이 형성된 개체를 전체대비 백분율로 환산하여 수정률로 나타냈다.

정상유생발생률은 수정률과 동일하게 준비된 독성시험용액에, 정상적으로 수정된 10~15개/ml의 수정란을 분주하고 48 h 동안 배양하였다. 이때, 온도조건($20 \pm 0.5^\circ\text{C}$), 광량조건($100 \pm 10 \mu\text{mol photons} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), 광주기(8 Light : 16 Dark)를 유지할 수 있는 멀티배양기(Daihan Labtech Co., Namyangju, Korea)에서 배양하였다. 48 h 이후 4개의 arm의 정상발달 유·무를 확인했다(Fig. 1-E, F). 정상적으로 4개의 arm이 발달된 pluteus 유생 개체를, 전체대비 백분율로 환산하여 정상유생발생률로 나타냈다. 본 시험에서 사용된 시험방법은 해양환경공정시험기준의 해양생물공정시험기준 제 25항, 성계를 이용한 해양생태독성 시험방법에 의거하여 수행되

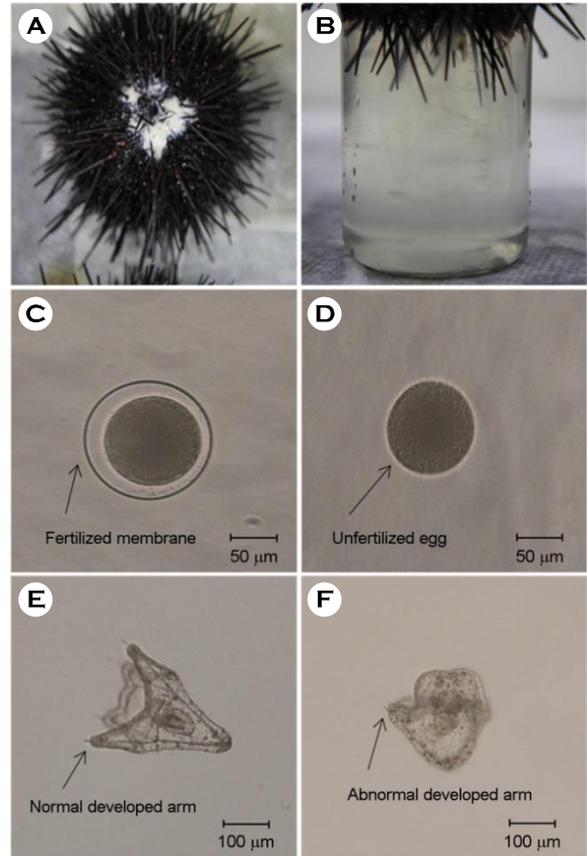


Fig. 1. Method for obtaining sperm (A) and egg (B) of *Mesocentrotus nudus*. Morphological method for visually measuring 10 min-fertilization rate and 48 h-normal embryogenesis. For 10 min-fertilization rate, the presence or absence (C, D) of the fertilized membrane and for the normal embryogenesis, normal 4-arm development of the Pluteus larvae (E, F) were used morphologically classified.

었다(Table 2).

4. 통계분석

실험 데이터는 평균(Mean) \pm 신뢰구간(Confidence interval)로 표시하였다. 시험군의 유의적인 차이는 SPSS statistics 26 (IBM Inc., Armonk, NY, USA)를 이용해 일원분산분석법(One-way ANOVA)으로 시험구간의 차이를 확인하였고, 사후검정은 Tukey test를 이용하여 시험군 간의 유의성을 검정하였다. 정상배아발생률의 EC_{50} 와 95% 신뢰구간(95% Confidence Interval; 95% CI)은 Toxicalc 5.0 (Tidepool scientific software, USA)의 probit 통계법을 이용하여 분석하였으며, NOEC와 LOEC는 Toxicalc 5.0의 Dunnett's test를 이용하여 분석하였다.

Table 2. Information of experimental design used in this study

Class	Condition
Endpoint	10 min Fertilization rate 48 h Normal embryogenesis rate
Experiment period	48 h
Culture type	Static non-renewal
Photoperiod	Ambient light condition and 8 L : 16D period
Temperature	20°C±0.5°C
Salinity	32±1.0
pH	8.0±0.5
Test solution volume	10 ml (6 well plate)
Culture medium	Filtrated sea water (0.45 µm membrane filter)
Number of repeats	Over the 3 replicate
Initial sperm and fertilized egg density	1 µl cleaned sperm/ml 10~15 Fertilized egg/ml
Acceptability criterion	Over the 90% fertilization rate Over the 80% normal embryogenesis at control

결 과

1. *M. nudus*의 수정률에 미치는 과불화합물 및 대체물질의 영향

수정률의 경우 대조구에서는 99.25% (±1.52)이었으며, 수정률의 시험적합도인 80%를 충족하는 것으로 나타났다. PFOA에 노출된 정자는 시험농도 400 mg/l에서 87.00% (±2.60)로 유의미한 수준의 수정률 감소가 나타났으며, 최고농도인 1,600 mg/l에서 38.50% (±6.43)로 지속적인 감소가 나타났다. 하지만, PFOSK에 노출된 정자는 시험농도 200 mg/l에서 87.50% (±3.31)로 수정률의 유의미한 감소가 나타났고, 최고농도인 1,600 mg/l에서 11.75% (±10.66)로 감소하여, *M. nudus*의 수정률에 PFOA보다 높은 수준의 독성영향을 나타냈다(Fig. 2).

2. *M. nudus*의 정상유생발생률에 미치는 과불화합물 및 대체물질의 영향

*M. nudus*의 정상유생발생률은 대조구에서 97.50% (±1.52)로 나타나, 정상유생발생률의 시험적합도인 80%를 충족하는 것으로 나타났다. PFOA에 노출된 수정란의 정상유생발생률은 25 mg/l에서

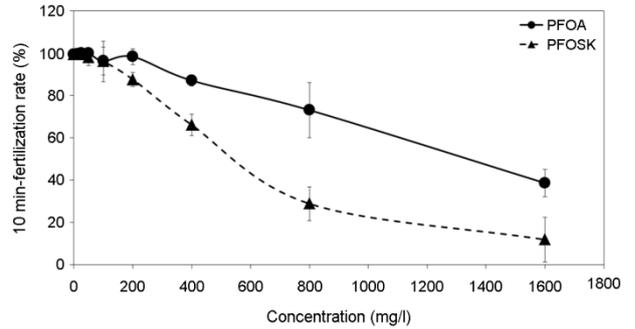


Fig. 2. Changes on 10 min-fertilization rate of *Mesocentrotus nudus* exposed to PFOA and PFOSK. Mean values represent the average concentrations (n = 4), and the vertical bar denotes ± 95% confidence interval (p < 0.05). Values with different superscripts are determined by Tukey's multiple range test (p < 0.05).

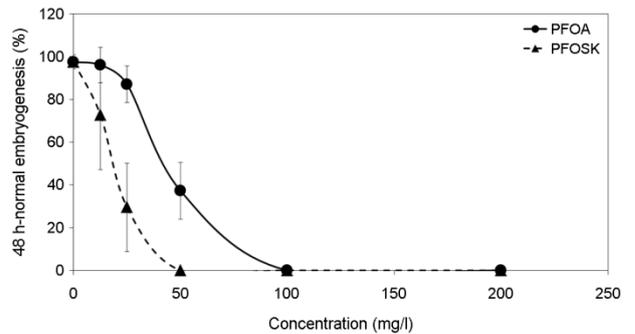


Fig. 3. Changes on 48 h-normal embryogenesis rate of *Mesocentrotus nudus* exposed to PFOA and PFOSK. Mean values represent the average concentrations (n = 4), and the vertical bar denotes ± 95% confidence interval (p < 0.05). Values with different superscripts are determined by Tukey's multiple range test (p < 0.05).

87.00% (±8.52)로 유의미하게 감소하여, 100 mg/l에서는 0%로 정상유생을 발견할 수 없었다. PFOSK의 경우, 12.5 mg/l에서 72.75% (±25.64)로 유의미하게 감소하였으며, 50 mg/l에서는 0%로 정상유생을 발견할 수 없었다. 정상유생발생률은 수정률과 마찬가지로 PFOSK에 대한 독성 민감도가 높게 나타났다(Fig. 3).

3. 독성값

PFOA와 PFOSK가 *M. nudus*의 10 min-수정률과 48 h-정상유생발생률에 미치는 독성영향은, 반수영향농도(EC₅₀; 50% effective concentration), 무영향농도(NOEC; Non-observed effective concentration), 최소영향농도(LOEC; Low-observed effective concentration) 등의 독성값 계산을 통해 확인하였다.

PFOA와 PFOSK에 대한 10 min-수정률의 EC₅₀ 값은 각각 1346.43

Table 3. Toxicity values, non-observed effect concentration (NOEC), Low-observed effective concentration (LOEC), and xx% effective concentration (EC_{xx}) for various endpoint of Sea-urchin species exposed to PFOA and PFOS

Toxicant	Species group	Common name	Species name	Endpoint	Toxic Unit (mg l ⁻¹)				References
					NOEC	LOEC	EC ₁₀	EC ₅₀	
PFOA	Marine invertebrates	Sea-urchin	<i>Mesocentrotus nudus</i>	10 min-Fertilization rate	50	100	342.79 (206.05~ 467.62)	1,346.43 (995.11~ 2,183.45)	This study
				48 h-Normal embryogenesis	12.5	25	26.01 (22.15~ 29.22)	42.67 (39.25~ 46.14)	
			<i>Strongylocentrotus purpuratus</i>	96 h-Normal development	4.7	11	-	19.00 (18.00~ 20.00)	Hayman et al., 2021
PFOSK	Marine invertebrates	Sea-urchin	<i>Mesocentrotus nudus</i>	48 h-Growth inhibition	10	20	30.70 (25.70~ 35.80)	110.00 (99.20~ 121.90)	Mhadhbi et al., 2012
				10 min-Fertilization rate (%)	100	200	161.27 (118.01~ 203.39)	536.18 (451.09~ 645.72)	
			<i>Strongylocentrotus purpuratus</i>	48 h-Normal embryogenesis (%)	<12.5	12.5	9.49 (7.74~ 10.98)	17.81 (16.15~ 19.48)	Hayman et al., 2021
<i>Strongylocentrotus purpuratus</i>	96 h-Normal development	1.1	1.6	-	1.70 (1.70~ 1.80)				

mg/l와 536.18 mg/l로 나타났으며, LOEC 값은 각각 100 mg/l와 200 mg/l로 나타났고, NOEC 값은 각각 50 mg/l와 100 mg/l로 나타났다. 또한, 48 h-정상유생발생률의 EC₅₀ 값은 각각 1346.43 mg/l와 536.18 mg/l로 나타났으며, LOEC 값은 각각 25.00 mg/l와 <12.50 mg/l로 나타났고, NOEC 값은 각각 12.50 mg/l와 <12.50 mg/l로 나타났다(Table 3).

고찰

본 연구에서 사용된 시험생물, *M. nudus*는 저서환경에서 생육하는 무척추동물로서, 퇴적물과 해수의 영향을 동시에 받을 수 있는 조건대 하부에 서식하는 생물이다(Choi et al., 2020a). 성계류의 서식환경적 특징과, 1차 소비자라는 생태학적 역할은, 생태독성평가 시험종으로서 생태적 의미를 부여한다. 또한, 초기생활사에 해당하는 10 min-수정률과 48 h-정상배아발생률의 뛰어난 민감도로 인하여, *M. nudus*는 다양한 유해·오염물질에 대한 생태독성평가 시험종으로 활용되고 있다(Choi et al., 2020a; Choi et al., 2020b; Choi et al., 2020c; Hwang et al., 2020). 이에, PFOA와 PFOS가 성계류에게 미치는 영향을 확인하기 위해, 본 연구에서 사용

된 *M. nudus*뿐만 아니라, US-EPA의 ECOTOX DB에 등록된 성계류 2종(*Strongylocentrotus purpuratus*, *Paracentrotus lividus*)의 독성평가 결과를 비교해 본 결과, PFOA의 EC₅₀ 값의 범위는 19.00~1,346.43 mg/l로 나타났으며, PFOS의 경우 1.70~110.00 mg/l로 나타났다(Table 3). 10 min-수정률의 비교적 낮은 민감도를 제외하면, PFOA와 PFOS의 EC₅₀ 값의 범위는 각각 19.00~110.00 mg/l, 1.70~17.81 mg/l로 나타나, PFOS의 독성이 PFOA보다 2.40~11.18배 높은 것으로 나타났다. 또한, 성계류 중에서도 *S. purpuratus* 종을 이용한 96 h-정상유생발생률이 가장 민감하게 나타났다. 이는, 성계의 유생단계가 발달하는 시간차이에 기인한 종말점의 노출시간 차이로 인하여, PFOA와 PFOS가 생물에게 노출된 시간차이에 기인할 수 있다. 뿐만 아니라, PFOA와 PFOS는 수용성적 특성을 가지고 있어, 다른 POPs와는 달리 지방질이 아닌 단백질에 축적되어 독성을 나타낸다는 특징이 있다(Gilliland and Mandel, 1996; Lau et al., 2007; Peden-Adams et al., 2008). 이는 성계류가 발달하는 과정에서 나타나는 독성 민감도에 영향을 미칠 수 있다.

성계류 내에서도 독성값의 차이가 나타났음에도 불구하고, PFOA와 PFOS는 여전히, 다른 POPs에 비하면 비교적 독성이 낮은 독성을 나타낸다. 하지만, 환경 내에서 생태적인 영향을 생각해보

면 여전히 심각하게 우려 되는 상황이다. 가령, PFOS의 경우 스톡홀름 협약으로 인하여 전 세계적으로 사용을 단계적으로 중단하였으며, 환경에서 검출되는 농도가 줄어들고 있다(Calafat et al., 2007). 하지만 동아시아 국가들에서는 과불화합물의 종합적인 규제가 아닌, PFOS에 대한 규제만 하는 경우가 빈번하며(Hekster et al., 2003; Lau et al., 2007; Domingo, 2012), 특히 중국에서는 여전히 PFOS를 사용하고 있으며(Son et al., 2017), 사용되고 환경 내로 유출된 과불화합물은 대기 또는 해류를 통해 먼 지역으로 장거리 운송될 수 있어(Prevedouros et al., 2006; Shoeib et al., 2006; Lau et al., 2007; Cai et al., 2012), 과불화합물의 환경매체 내 농도와 생물 영향에 대한 연구가 복합적으로 이루어져야 한다(Son et al., 2017).

우리나라에서는 2000년대를 시작으로 과불화합물을 사용하고 배출하는 공업단지 주변의 주요 수계 및 연안유역에 대한 환경 모니터링이 수행되어왔다. 그 결과, 2010년 남강, 낙동강, 섬진강의 수체 내에서는 PFOA와 PFOS가 각각 0.00~67.00 ng/l, 0.00~6.90 ng/l (Yeo et al., 2012), 2013년 영산강 수계 18개 지점에서는 PFOA와 PFOS가 각각 0~28.40 ng/l, 20.8~92.0 ng/l로(Kwon et al., 2015), 주요 하천에서는 이와 같이 ng/l 수준의 과불화합물이 보고된 바 있다. 연안유역의 경우, 2013-2015년 남해안 연안의 해수에서 PFOA와 PFOS의 평균 농도가 각각 7.27~25.52 ng/l, 0.00~33.51 ng/l로 나타났으며(Paik et al., 2014; Paik and Kam, 2015; Paik and Kam, 2017), 2016년 동해안 하구역 각각 9개 지점의 해수에서는 PFOA와 PFOS가 각각 9.60~32.92 ng/l, 13.79~44.50 ng/l로 나타났고, 서해안 하구역 9개 지점의 해수에서는 PFOA와 PFOS가 각각 8.97~22.53 ng/l, 27.12~51.71 ng/l로 나타났다(Son et al., 2017). 또한, Yoon et al., 2018에 의하면 전국의 항만과 양식어장 중 양식어장에의 PFOA 농도는 0.00~12.60 ng/l, PFOS는 0.00~3.76 ng/l로 나타났고, 항만에서의 PFOA 농도는 0.51~12.60 ng/l, PFOS 농도는 0.21~3.76 ng/l로 나타났다. 가장 최근의 연구에 의하면, 전국 연안의 PFOA와 PFOS의 검출범위는 해수에서 0.21~16.50 ng/l, 0.04~1.92 ng/l이었고, 퇴적물에서 0.01~0.51 ng/g dry wt, 0.01~0.33 ng/g dry wt이었으며, 이매패류 체내 0.05~1.22 ng/g dry wt, 0.05~9.49 ng/g dry wt로 나타났다(Lee et al., 2020). 이처럼, PFOA와 PFOS는 담수 수계와 연안환경에서 모두 관측되며, PFOS의 사용 제한 이후 시간이 지남에 따라, PFOS의 농도가 낮아지는 것으로 나타났다.

2018년 연안환경 내(해수, 퇴적물) PFOA, PFOS의 농도와 연안식종인 성게류의 NOEC 값을 비교해보면, 환경 내 농도는 NOEC 값에 비해 최소 285~573배 낮은 것으로 추정되며, 성게류에게 급성독성을 일으킬 가능성은 매우 희박한 것으로 나타났다. 하지만, 과불화합물의 환경 내 농도가 감소하고 있음에도 불구하고, 이매패류의 체내에서는 여전히 관측되고 있는 것으로 나타났으며, PFOS의 생물체내 축적은, PFOA보다 높은 수준으로 보여지고 있어(Yoon et al., 2018; Lee et al., 2020), PFOS에 대한 우려를 멈출 수 없는 상황이다. 또한, Logeshwaran et al., 2021의 연구결과에 의하

면, PFOS에 대한 수생생물 *Daphnia carinata*의 21 d-만성독성 EC_{50} 값은 48 h-급성독성 EC_{50} 값에 비하여 8,800배 까지 민감하게 나타날 수 있어, 성게류의 급성독성실험 결과의 NOEC 값이 해수 내 농도보다 낮았다고 해서, 안심할 수 있는 상황은 아니다. 뿐만 아니라, PFOA와 PFOS의 환경 내 반감기는 대략 41~97년, 생물 체내에서 2~9년 정도로 보고되고 있다(Martin et al., 2002; Kudo and Kawashima, 2003; Benford et al., 2008; Krrman et al., 2009; Ostertag et al., 2009; Van Asselt et al., 2011). 결국, 연안환경에서 서식하는 대부분의 무척추동물들의 생애 전주기에 걸쳐 PFOA와 PFOS가 체내 축적되어 만성적인 독성영향이 발현될 수 있으므로, 연안환경에 서식하는 해양생물을 이용한 생애 주기적 만성독성 연구가 필요 할 것이다.

사 사

본 논문은 2021년도 국립수산과학원 경상과제 "서해연안어업 환경생태조사(R2021033)"의 연구비 지원으로 수행하였습니다.

참고문헌

- Ahrens L. 2011. Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate. *J Environ Monit* 13: 20-31.
- Benford D, de Boer J, Carere A, di Domenico A, Johansson N, Schrenk D, Schoeters G, de Voogt P, Dellatte E. 2008. Opinion of the scientific panel on contaminants in the food chain on perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts. *EFSA J* 653: 1-131.
- Buck RC, Franklin J, Berger U, Conder JM, Cousins IT, de Voogt P, Jensen AA, Kannan K, Mabury SA, van Leeuwen SPJ. 2011. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins. *Integr Environ Assess Manag* 7: 513-541.
- Cai M, Yang H, Xie Z, Zhao Z, Wang F, Lu Z, Strum R, Ebinghaus R. 2012. Per-and polyfluoroalkyl substances in snow, lake, surface runoff water and coastal seawater in Fildes Peninsula, King George Island, Antarctica. *J Hazard Mater* 209: 335-342.
- Calafat AM, Wong LY, Kuklenyik Z, Reidy JA, Needham LL. 2007. Polyfluoroalkyl Chemicals in the U.S. Population: Data from the National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES) 2003-2004 and Comparisons with NHANES 1999-2000. *Environ Health Perspect* 115: 1596-1602.
- Choi BI, Na SH, Son JH, Shin DS, Ryu BT, Chung SY. 2016. Biodegradation test of the alternatives of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and PFOS salts. *J Environ Health Sci* 42: 112-117.

- Choi H, Lee JW, Park YH, Lee SM, Choi YS, Heo S, Hwang UK. 2020a. Toxic effects of phenanthrene on fertilization and normal embryogenesis rates of *Mesocentrotus nudus* and *Hemicentrotus pulcherrimus*. Korean J Environ Biol 38: 333-342.
- Choi H, Lee JW, Park YH, Lee SM, Choi YS, Heo S, Hwang UK. 2020b. Toxic effect of Zinc Undecylenate on the embryogenesis of Sea urchins *Hemicentrotus pulcherrimus* and *Mesocentrotus nudus*. J Mar Life Sci 5: 43-50.
- Choi H, Park YH, Lee JW, Kwon KY, Hwang UK, 2020c. Toxic effects of new anti-fouling agents (diuron and irgarol) on the embryogenesis and developmental delay of sea urchin, *Hemicentrotus pulcherrimus*. Korean J Environ Biol 38: 518-527.
- Dinglasan MJ, Ye Y, Edwards EA, Mabury SA. 2004. Fluorotelomer alcohol biodegradation yields poly- and perfluorinated acids. Environ Sci Technol 38: 2857-2864.
- Domingo JL. 2012. Health risks of dietary exposure to perfluorinated compounds. Environ Int 40: 187-195.
- Ellis DA, Mabury SA, Martin JW, Muir DCG. 2001. Thermolysis of fluoropolymers as a potential source of halogenated organic acids in the environment. Nature 412: 321-324.
- Giesy JP, Kannan K. 2001. Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife. Environ Sci Technol 35: 1339-1342.
- Giesy JP, Naile JE, Khim JS, Jones PD, Newsted JL. 2010. Aquatic toxicology of perfluorinated chemicals. Rev Environ Contam Toxicol 1-52.
- Gilliland FD, Mandel JS. 1996. Serum perfluorooctanoic acid and hepatic enzymes, lipoproteins, and cholesterol: a study of occupationally exposed men. Am J Ind Med 29: 560-568.
- Hayman NT, Rosen G, Colvin MA, Conder J, Arblaster JA. 2021. Aquatic toxicity evaluations of PFOS and PFOA for five standard marine endpoints. Chemosphere 273: 129699.
- Hekster F, Laane R, De Voogt P. 2003. Environmental and toxicity effects of perfluoroalkylated substances. Rev Environ Contam Toxicol 179: 99-121.
- Higgins CP, Luthy RG. 2006. Sorption of perfluorinated surfactants on sediment. Environ Sci Technol 40: 7251-7256.
- Hwang UK, Lee JW, Park YH, Heo S, Choi H. 2020. Toxic effects of antifouling agents (diuron and irgarol) on fertilization and normal embryogenesis rates in the sea urchin (*Mesocentrotus nudus*). Korean J Environ Biol 38: 207-215.
- Kim HM. 2008. Environmental Risk Assessment of Perfluorinated Compounds (II). National Institute of Environmental.
- Kim KY, Kim H, Choi S, Oh JE. 2020. Screening and validation of a pretreatment method for analyzing emerging fluorinated compounds in industrial wastewater samples. J Environ Anal Heal Toxicol 23: 90-100.
- Krrman A, Harada KH, Inoue K, Takasuga T, Ohi E, Koizumi A. 2009. Relationship between dietary exposure and serum perfluorochemical (PFCS) levels-A case study. Environ Int 35: 712-717.
- Kudo N, Kawashima Y. 2003. Toxicity and toxicokinetics of perfluorooctanoic acid in humans and animals. J Toxicol Sci 28: 49-57.
- Kwon BG, Lim CS, Lim HJ, Na SH, Kwon J, Chung SY. 2015. Monitoring of perfluorinated compounds (PFCs) in the Yeongsan river water system. J Korean Soc Environ Eng 37: 303-311.
- Lau C, Anitole K, Hodes C, Lai D, Pfahles-Hutchens A, Seed J. 2007. Perfluoroalkyl acids: a review of monitoring and toxicological findings. Toxicol Sci 99: 366-394.
- Lee JW, Lee HK, Lim JE, Moon HB. 2020. Legacy and emerging per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the coastal environment of Korea: occurrence, spatial distribution, and bioaccumulation potential. Chemosphere 251: 126633.
- Lindstrom AB, Strynar MJ, Libelo EL. 2011. Polyfluorinated compounds: past, present and future. Environ Sci Technol 45: 7954-7961.
- Liu C, Yu K, Shi X, Wang J, Lam PKS, Wu RSS, Zhou B. 2007. Induction of oxidative stress and apoptosis by PFOS and PFOA in primary cultured hepatocytes of freshwater tilapia (*Oreochromis niloticus*). Aquat Toxicol 82: 135-143.
- Liu Y, Shao M, Kuster WC, Goldan PD, Li X, Lu S, de Gouw JA. 2008. Source identification of reactive hydrocarbons and oxygenated VOCs in the summertime in Beijing. Environ Sci Technol 43: 75-81.
- Logeshwaran P, Sivaram AK, Surapaneni A, Kannan K, Naidu R, Megharaj M. 2021. Exposure to perfluorooctanesulfonate (PFOS) but not perfluorooctanoic acid (PFOA) at ppb concentration induces chronic toxicity in *Daphnia carinata*. Sci Total Environ 769: 144577.
- Manzo S, Buono S, Cremisini C. 2006. Toxic effects of Irgarol and Diuron on sea urchin *Paracentrotus lividus* early development, fertilization, and offspring quality. Arch Environ Contam Toxicol 51: 61-68.
- Martin JW, Muir DCG, Moody CA, Ellis DA, Kwan WC, Solomon KR, Mabury SA. 2002. Collection of airborne fluorinated organics and analysis by Gas chromatography/chemical Ionization Mass spectrometry. Anal Chem 74: 584-590.
- Mhadhbi L, Rial D, Pérez S, Beiras R. 2012. Ecological risk assess-

- ment of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane-sulfonic acid (PFOS) in marine environment using *Isochrysis galbana*, *Paracentrotus lividus*, *Siriella armata* and *Psetta maxima*. *J Environ Monit* 14: 1375-1382.
- Ostertag SK, Chan HM, Moisey J, Dabeka R, Tittlemier SA. 2009. Historic dietary exposure to perfluorooctane sulfonate, perfluorinated carboxylates, and fluorotelomer unsaturated carboxylates from the consumption of store-bought and restaurant foods for the Canadian population. *J Agr Food Chem* 57: 8534-8544.
- Paik BC, Kim TR, Kam SK. 2014. Distribution of Perfluorinated compounds (PFCs) in Sumjin river and southern coastal area of Korea. *J of the Korean Society of Urban Environment* 14: 87-99.
- Paik BC, Kam SK. 2015. Annual detection characteristics of Perfluorinated compounds (PFCs) in the southern coastal water of south Korea. *J of the Korean Society of Urban Environment* 15: 75-83.
- Paik BC, Kam SK. 2017. Detection characteristics of Perfluorinated compounds (PFCs) in the southern coastal sediment of south Korea and annual concentration in sea water. *J of the Korean Society of Urban Environment* 17: 231-241.
- Parsons JR, Sáez M, Dolfing J, de Voogt P. 2008. Biodegradation of perfluorinated compounds. *Rev Environ Contam Toxicol* 196: 53-71.
- Peden-Adams MM, EuDaly JG, Dabra S, EuDaly A, Heesemann L, Smythe J, Keil DE. 2007. Suppression of humoral immunity following exposure to the perfluorinated insecticide sulfluramid. *J Toxicol Environ Health A* 70: 1130-1141.
- Peden-Adams MM, Keller JM, EuDaly JG, Berger J, Gilkeson GS, Keil DE. 2008. Suppression of humoral immunity in mice following exposure to perfluorooctane sulfonate. *Toxicol Sci* 104: 144-154.
- Prevedouros K, Cousins IT, Buck RC, Korzeniowski SH. 2006. Source, fate and transport of perfluorocarboxylates. *Environ Sci Technol* 40: 32-44.
- Qazi MR, Xia Z, Bogdanska J, Chang SC, Ehresman DJ, Butenhoff JL, Nelson BD, DePierre JW, Abedi-Valugerdi M. 2009. The atrophy and changes in the cellular compositions of the thymus and spleen observed in mice subjected to short-term exposure to perfluorooctane sulfonate are high-dose phenomena mediated in part by peroxisome proliferator-activated receptor-alpha (PPAR α). *Toxicol* 260: 68-76.
- Shin MY, Im JK, Kho YL, Choi KS, Zoh KD. 2009. Quantitative determination of PFOA and PFOS in the effluent of sewage treatment plants and in Han river. *Korean J Environ Health Sci* 35: 334-342.
- Shoeib M, Harner T, Vlahos P. 2006. Perfluorinated chemicals in the arctic atmosphere. *Environ Sci Technol* 40: 7577-7583.
- Son B, Lee L, Yang M, Park S, Pyo H, Lee W, Park J. 2017. Distribution and risk assessment of Perfluorinated compounds (PFCs) in major drinking water treatment plants, Korea. *J Korean Soc Water and Wastewater* 31: 491-499.
- Stock NL, Lau FK, Ellis DA, Martin JW, Muir DC, Mabury SA. 2004. Polyfluorinated telomer alcohols and sulfonamides in the North American troposphere. *Environ Sci Technol* 38: 991-996.
- Suja F, Pramanik BK, Zain SM. 2009. Contamination, bioaccumulation and toxic effects of perfluorinated chemicals (PFCs) in water environment: A review paper. *Water Sci Technol* 60: 1533-1544.
- UNEP. 2009. Listing of perfluorooctane sulfonic acid, its salts and perfluorooctane sulfonyl fluoride in Annex B of the Stockholm Convention (UNEP/POPS/COP4/SC-4/17). The Fourth Meeting of the Conference of the Parties to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, Geneva, Switzerland.
- UNEP. 2019. Listing of perfluorooctanoic acid (PFOA), its salts and PFOA-related compounds (UNEP/POPS/COP9/SC-9/12). The Ninth Meeting of the Conference of the Parties to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, Geneva, Switzerland.
- Van Asselt ED, Rietra RPJ, Römkens PFAM, van Der Fels-Klerx HJ. 2011. Perfluorooctane sulphonate (PFOS) throughout the food production chain. *Food chem* 128: 1-6.
- Yeo MK, Hwang EH, Jeong GH. 2012. Distribution characteristics of perfluorinated compounds in major river water and sediment. *Anal Sci Technol* 25: 313-323.
- Yoon S, Lee BM, Heo W, Lee IS, Choi MK. 2018. Distribution of Perfluorinated compounds (PFCs) in seawater coastal areas in Korea. Symposium and conference of Environmental Health and Toxicology 271.