

## 4대강 유역 및 공단지역 환경 중 PFOS 및 PFOA의 잔류수준 비교평가

조천래\* · 엄익춘\* · 김은주\* · 김수진\* · 최경희\* · 조현서\*\* · 윤준현\*,†

\*국립환경과학원 위해성평가과, \*\*전남대학교 해양기술학부

## Evaluation of the Level of PFOS and PFOA in Environmental Media from Industrial Area and Four Major River Basin

Chon-Rae Cho\*, Ig-chun Eom\*, EunJu Kim\*, Sue-jin Kim\*, Kyunghee Choi\*,  
Hyeon-seo Cho\*\*, and Junheon Yoon\*,†

\*Risk Assessment Division, National Institute of Environmental Research, Environmental Research Complex,  
Incheon 404-708, Korea

\*\*Faculty of Marine Technology, Chonnam National University

Received August 3, 2009/Accepted December 31, 2009

PFCs are group of fluorochemicals that have been produced and used for over 50 years for various purpose including soil/stain resistance and surfactant applications. These chemicals were degraded to Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoic acid (PFOA) that were kinds of persistence metabolites. Previous studies showed that these chemicals can be accumulated in various environmental media. In this study, the concentration level of PFOS and PFOA were measured in 59 samples collected from 4 major river watersheds and 6 industrial complex areas in 2006 and 2007. Mean concentration of PFOS in water, sediment and soil were N.D.-1180.0 ng/L, N.D.-9.17 ng/g dry-wt. and N.D.-10.97 ng/g dry-wt. respectively. Mean concentrations of PFOA in water, sediment and soil were N.D.-13850.0 ng/L, N.D.-2.07 ng/g dry-wt. and N.D.-1.04 ng/g dry-wt., respectively. The concentration of PFOS in water samples were significant difference among river, industrial complex stream and waste water treatment effluent ( $p < 0.05$ ). But PFOA were no significant difference among those samples. These results suggested that concentration of PFOS in water was direct effected by industrial complex activities.

**Key words:** PFCs, PFOS, PFOA, Industrial complex, river water, effluent, river sediment, soil

### 1. 서 론

과불화화합물(PFCs : Perfluorinated Compounds)은 탄화수소 사슬에 불소가 수소위치를 치환한 물질로서 텔로머화와 전기축매적인 원리를 이용하여 인공으로 제조된 물질이다. 과불화화합물은 탄소와 불소사이의 강력한 공유결합으로 인해 분자자체의 안정성이 높아 분자 사이에 인력이 낮으며, 열·화학적으로 매우 안정하므로 다른 물질과 거의 반응을 하지 않고 산과 염기 및 산화제와 환원제에도 안정하다.<sup>1)</sup> 이러한 독특한 성질 때문에 지난 50년 동안 산업부문과 소비자제품 등

에 널리 이용되어 왔다.<sup>2,3)</sup> 하지만, 환경중의 난분해성으로 인해 환경잔류성과 생물농축성이 대두되면서 위해성평가가 진행되었으며,<sup>4,5)</sup> 그 결과 PFOS와 PFOA의 경우 생물농축성<sup>6)</sup> 및 위해성이<sup>7)</sup> 알려지면서 유럽연합과 북미지역을 중심으로 과불화화합물 중 PFOS와 PFOA에 대한 규제를 시작하기에 이르렀다.<sup>8)</sup> 또한, 스톡홀름협약에서는 2009년 5월에 대체물질이 없는 점을 고려하여 일부용도로 사용하는 것을 허용하는 범위에서 PFOS와 PFOA 염들 및 원료물질인 PFOSF에 대하여 POPs 목록에 포함하는 것을 결정하였다.<sup>9)</sup> 과불화화합물에 대한 연구는 2000년대 초에 전 세계적으로

†To whom correspondence should be addressed.

Tel: 82-32-560-7121, Fax: 82-32-560-7979, E-mail: soiljh@korea.kr

시작되었으나, 세계적인 활발한 연구에도 불구하고 여러 국가에서 보편적인 분석법을 제시하지 못하고 있었지만, 2008년 9월에 미국 환경보호국(US EPA)에서 먹는물 중의 과불화화합물 분석법을 Method 537로 제안하였다.<sup>10)</sup> 국내에서는 분석법이나 분석기기 등이 충분하지 않아 연구가 늦었지만, 최근 국내에서도 다양한 분야에서 다양한 기기 등을 통해 연구가 진행되고 있다.<sup>11-14)</sup> 조 등의 연구를 통해 국내의 환경 매체인 물, 퇴적물, 어류(혈액, 간) 중에서 과불화화합물의 분석법 표준화를 연구가 진행되는 등, 점차 분석법이 정립되고 있는 상태이다.<sup>15)</sup> 경제개발협력기구(OECD: Organization for Economic Cooperation and Development)에서는 2008년에 화학물질 중 28그룹 962종을 과불화화합물과 관련된 물질로 제안하였다. 국내에서는 이와 관련된 물질을 직접 제조하여 사용한 예는 보고되지 않았으나, 환경부에서 실시한 화학물질의 수입과 유통에 대한 조사결과를 보면 OECD에서 제안한 물질 중 17그룹 37종이 국내에서 2006년에 약 400톤 정도가 사용된 것으로 조사되었으며, 주요용도는 계면활성제, 촉매제, 전자재료, 절연제용으로 나타났다.<sup>16)</sup> 따라서 국내에서 위의 용도와 관련된 물질을 생산, 유통, 소비하는 과정에서 과불화화합물의 환경유입이 있을 것으로 판단된다. 본 연구는 국내 과불화화합물에 대한 기초 조사로 오염원으로 추정되는 하·폐수처리장을 포함한 산업단지지역과 일반지역의 잔류수준평가를 위해 4대강 수계의 7개 지점을 선정하여 조사하였다. 조사대상물질은 과불화화합물 중 특히, 환경위해성 및 잔류성에 대한 연구가 진행되어 왔고, POPs 물질로 등재된 PFOS와 동물실험 등에서 발암성이 의심되는 것으로 알려져 있으며, 주로 소비자용품에 많이 사용되고 있는 PFOA이다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 시료채취

시료 채취는 2006년과 2007년에, 2년에 걸쳐 전국의 6개의 산업단지 지역과 4대강 수계에서 실시하였다. 4대강 수계에서 7개 지점을 조사하였는데, 한강 수계의 2지점, 낙동강 수계의 3지점, 금강과 영산강 수계의 각각 1지점을 선정하였다. 산업단지지역의 경우 기계, 전기 및 석유화학이 주 업종을 이루며 10,000개 이상의 소형사업장이 밀집되어 있는 시화·반월산업단지, 석유화학과 기계가 주업종을 이루고 있는 울산과 여수산업

단지, 전기전자재료와 기계산업이 주업종을 이루고 있는 구미산업단지, 기계와 운송업이 주를 이루는 창원산업단지와 철강과 기계산업이 주를 이루는 포항산업단지를 대상으로 하여 조사를 실시하였다(Fig. 1). 분석대상매체는 하천 표층수와 퇴적물 및 토양으로 하였으며, 2006년과 2007년에 각각 봄과 가을 연 2회 조사하였다. 조사대상 시료의 수는 2006년과 2007년에 지역적 차이는 있으나 동일하게 물 24지점, 퇴적물 12지점, 토양 23지점씩 채취하였다(Table 1). 퇴적물시료 조사지점은 수질시료 조사지점에 포함시켰다. 모든 시료는 과불화화합물의 유리흡착특성을 배제하기 위해 메탄올과 초순수로 미리 세척한 폴리프로필렌(PP: Polypropylene)재질의 시료병을 사용하였다.<sup>17)</sup> 물 시료

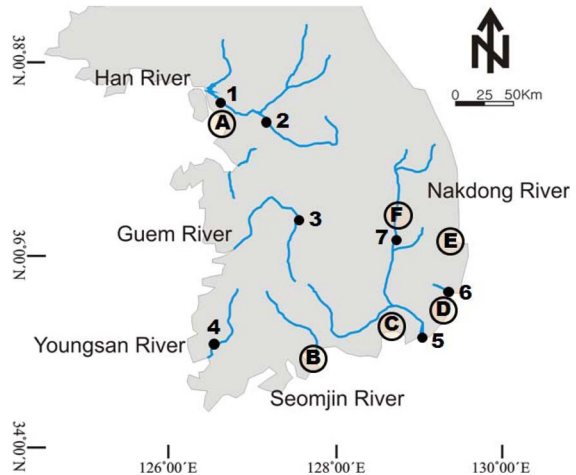


Fig. 1. The map of sampling site (dot : general site, open circle : industrial site).

Table 1. List of sampling site

site	Description
1	Han river(Jamsil)
2	Han river(Yeaju)
3	Geum river(Daecheong)
4	Yeongsan river(Naju)
5	Nakdong river(estuary dam)
6	Nakdong river(Hyeongsan)
7	Nakdong river(Waegwan)
A	Shihwa-Banwol Industrial complex
B	Yeosu Industrial complex
C	Changwon Industrial complex
D	Ulsan Industrial complex
E	Poghang Industrial complex
F	Gumi Industrial complex

는 1 L, 퇴적물 시료는 200 g을 각각 채취하였으며, 대상 시료와 동일한 시료로 3회 이상 시료병을 씻어낸 후 시료를 채취하였다. 토양시료는 현장의 한 지점 당 5 곳을 선정하여 균일하게 혼합한 후 약 200 g을 시료로 채취하였다. 모든 시료는 미생물분해와 산화방지를 위해 냉암소(-4°C)에 보관하여 실험실로 운반하였다. 분석전까지 물시료는 4°C에서 퇴적물과 토양은 -20°C에서 각각 보관하였다.

## 2.2. 시약

내부표준 물질은  $^{13}\text{C}_4$ -PFOS(Sodium perfluoro-1-[1,2,3,4- $^{13}\text{C}_4$ ]octane sulfonate)와  $^{13}\text{C}_4$ -PFOA (Perfluoro-n-[1,2,3,4- $^{13}\text{C}_4$ ]octanoic acid)를 Wellington Laboratories 사(Wellington Laboratories, Canada)로부터 구입하여 사용하였다. 추출과 고성능액체크로마토그래피(HPLC)의 이동상으로 사용한 용매인 Methanol과 Water는 HPLC grade(J.T. Baker, USA)를 사용하였으며, 이동상의 버퍼로 사용한 Ammonium acetate(Junsei, Japan)는 특급시약을 사용하였다. 분석에 사용된 calibration standard는 Wellington Laboratories사로부터 50 mg/L 농도의 PFOS와 PFOA를 각각 구입한 후 희석, 혼합하여 사용하였다.

## 2.3. 추출

수질시료의 전처리는 Yamashita 등의 전처리 방법을 변형하여 사용하였으며<sup>18)</sup>, 과불화화합물이 유리에 흡착하는 성질을 고려하여 전처리과정에서 유리재질의 초자기구를 사용하지 않았다. 또한, 분석대상물질이 용출될 수 있는 불소고분자재질을 포함하거나 불소고분자재질로 코팅되어 있는 채취기구나 실험기구 역시 사용하지 않고 PP 재질의 도구를 사용하였다. 물 시료의 전처리는 시료를 정치하여 침전물과 부유물이 포함되지 않도록 하여 하천수는 1000 mL, 방류수와 오염된 지역은 500 mL를 시료로 하여 내부표준물질인  $^{13}\text{C}_4$ -PFOA와  $^{13}\text{C}_4$ -PFOS를 각각 5 ng씩 첨가한 후 분당 3 mL의 속도로 고상카트리지(SPE: Solid Phase Extraction)인 HLB(Waters Oasis<sup>®</sup> HLB 3 cc 60 mg, USA)에 포집하였다. 고상카트리지는 활성화를 위하여 메탄올 6 mL와 초순수 6 mL를 순서대로 흘린 후 즉시 시료를 통과시켰다. 추출이 완료된 고상카트리지는 40% 메탄올을 흘려 분석대상 이외의 물질을 제거하였다. 이후 원심분리기를 이용하여 2500 rpm에서 10분 동안 회전시켜 남아있는 수분을 제거하였다. 카트리지에 포집

된 과불화화합물을 용리하기 위해 100% 메탄올 6 mL를 흘려 추출액을 15 mL PP 튜브에 모은 후 초고순도 질소가스(99.999%)를 이용하여 건조시켰다. PP 튜브에 다시 메탄올 1 mL를 넣어 회전식진탕기로 30초간 혼합한 후 0.22  $\mu\text{m}$  나일론 주사기형 여과기로 여과하여 분석시료로 하였다.

퇴적물과 토양시료는 Higgins 등의 방법을 변형하여 적용하였으며,<sup>19)</sup> 전처리 과정에서 마찬가지로 유리기구와 분석대상 물질을 용출할 수 있는 실험기구의 사용을 배제하였다. 퇴적물시료는 약 20 g을 후드내에서 풍건 후 약 5 g을 균질화하여 50 mL PP 튜브에 넣고 내부표준물질  $^{13}\text{C}_4$ -PFOS와  $^{13}\text{C}_4$ -PFOA를 각각 5 ng씩 첨가하였다. 메탄올 20 mL를 추출용매로 하여 손으로 200회 이상 격렬하게 진탕하고 초음파추출장치(VS-100 sunpar, IUCHI, Japan)를 이용하여 30분간 추출하고 원심분리(VS-5500, Vision Scientific, Korea) 후 상등액을 100 mL 배형 플라스크에 모으고, 위 과정을 1회 더 반복하였다. 추출한 용매는 회전식증발농축기(N-1000, Eyela, Japan)를 이용하여 약 1~2 mL까지 농축한 후 새로운 15 mL PP 튜브에 메탄올을 이용하여 옮겨 담아 초고순도 질소(99.999%)를 이용하여 건조한 후 수질시료와 동일하게 처리하였다.

## 2.4. 분석

시료의 분석은 표준물을 첨가하여 회수율을 검증하는 내부표준법으로 하였다. 분석은 Agilent사의 1100 시리즈의 고성능액체크로마토그래피(HPLC, High-performance liquid chromatography)를 이용하여 분리 후 Applied Biosystems사의 API 2000 모델을 이용하여 전자분무식이온화법(ESI, electrospray ionization)으로 이온화 후 삼중-사중극자질량분석기(MS/MS, triple-quadrupole mass spectrometer)로 검출하였다. 분석기에 주입한 시료의 양은 10  $\mu\text{L}$ 로 하였으며, 컬럼은 100 $\times$ 2.1 mm(5  $\mu\text{m}$ ) Thermo Betasil C<sub>18</sub>을 사용하였다. 이동상을 300  $\mu\text{L}/\text{min}$ 의 속도로 흘려주었고 컬럼온도의 온도는 35°C로 고정하였다. 이동상은 2 mM의 ammonium acetate와 메탄올로 하였으며, 이동상은 시간에 따라 양을 변화시키는 방법을 사용하였으며 비율 변화는 시작 시에 2 mM ammonium acetate의 비가 90%, 2분 후에 50%, 5분 후에 10%, 7분 후에 0%, 다시 15분 후에 90%에서 최종 20분까지 유지시켰다. 정량분석은 이온의 질량을 측정하여 검출하는 질량측정법을 사용하였으며, Applied Biosystems사의 API2000

텐덤질량분석기(MS/MS)를 사용하였다. 분석대상 물질의 이온화는 전자분부식 음이온화법에서 사용하였다.

#### 2.4.1. 정성 및 정량

PFOS와 PFOA의 정성을 위해 표준물질과 시료의 머무름시간을 비교하였고 분석대상물질의 검출은 특정 질량의 이온만을 선택하여 이중으로 검출하는 방법인 다중반응모니터링방법(MRM: multiple reaction monitoring mode)를 이용하였다. 분석대상물질의 MRM 대상이온은 PFOS는 499>99, PFOA는 369>169, <sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFOS는 503>99, <sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFOA는 372>172로 설정하여 사용하였다(Table 2). 표준물질의 농도와 피크 면적을 이용하여 검량선을 작성하고 측정용 시료의 분석대상 물질과의 피크 면적을 이용하여 정량하였다. 검량선은 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 ng/mL의 농도로 제조된 표준용액을 분석하고, 각 성분의 농도별 피크 면적을 이용하여 2차 회귀곡선을 이용한 “1/y”의 검량선을 작성하였다. 각 성분별 검량선의 상관계수(r<sup>2</sup>)은 각 물질별로 0.999 이상의 높은 상관관계를 보였다.

#### 2.4.2. 검출한계 및 회수율

시료의 검출한계는 공시료 또는 시료 노이즈의 2배의 값으로 산정하였다. 노이즈의 2배 면적을 검정공식에 적용하여 농도를 구한 후 수질시료의 경우 1000 mL와 퇴적물과 토양시료의 경우 5 g을 적용하여 검출한계를 구하였다. 본 실험에서의 하천수의 검출한계는 PFOS와 PFOA가 모두 0.1 ng/L였고, 퇴적물과 토양시료는 모두 0.01 ng/g의 값을 보였다.

회수율은 분석대상시료에 50 ng/mL 농도의 <sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFOS와 <sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFOA를 각각 100 µL씩 첨가하여 시료와 동일한 분석 방법에 의해 구하였다. <sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFOS의 경우 하천 표층수 시료에서 90.5±13.0%(평균±표준편차)의 회수율을 보였으며, 퇴적물과 토양시료는 104.9±18.8%의 회수율을 나타내었다. <sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFOA의 경우 하천수에서 108.7±24.0%, 퇴적물과 토양시료에서 130.8±

26.9%의 회수율을 보였다. 하천 표층수, 퇴적물과 토양에서 <sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFOA의 회수율이 평균 회수율에 비해 다소 높은 특성을 보이고 있으나, 전반적으로 만족할 만한 회수율을 보였다. 기기의 감도와 편차를 확인하기 위하여 10개의 시료마다 5 µg/L의 표준용액과 추출에 사용된 메탄올을 측정하여 바탕값에서 농도를 연속적으로 확인하였다.

통계적인 분석은 SPSS 12.0(SPSS inc., Chicago, IL)를 사용하였으며, 각 집단을 지역과 매체별로 집단을 구분하여 일원배치 분산분석(one-way-ANOVA)을 통해 집단간 평균값의 유의성을 검증하였다. 상관성비교는 선형회귀분석을 통해 분석대상 물질과 매체 간의 상관성을 비교하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 물 중 과불화화합물의 농도분포

산업단지지역과 일반지역 하천 및 배출수에서 PFOS의 농도는 2006년 봄과 가을에 각각 0.5~344.7(평균 44.2), 0.8~486.7(평균 57.5) ng/L으로 검출되었으며, 2007년 봄과 가을에 각각 N.D.~1180.0(평균 98.9), N.D.~570.0(평균 128.4) ng/L의 농도로 검출되었다. PFOA의 경우에는 PFOS의 농도에 비해 상대적으로 낮은 평균값으로 검출되었으며 그 농도범위는 2006년 봄과 가을에 각각 0.7~149.6(평균 19.1), 11.2~148.3(평균 40.6) ng/L으로 검출되었으며, 2007년 봄과 가을에 각각 2.1~13850.0(평균 595.2), N.D.~427.5(평균 34.2) ng/L의 농도로 검출되었다(Table 3). 전 조사기간 전체 시료 중 98%에서 PFOS가 검출되었으며, PFOA는 99%에서 검출되었다. PFOS가 PFOA에 비해 잔류농도의 분포범위가 더 큰 것으로 확인되었으며, 이러한 결과는 PFOS의 지점별 농도차가 PFOA에 비해 상대적으로 크다는 것을 나타내고 있다. PFOS와 PFOA가 검출된 지점 중 일부는 중앙값에 비해 극단적으로 높은 농도를 보이는 지점들이 나타났으며, 이러한 지점들은 주로 산업단지를 관통하는 하천이거나 폐수처리장의 방류수인 것으로 나타났다. 극단적인 값을 보이는 지점들로 인해 조사 시기별 결과를 보면 중앙값이 평균값에 비해 상대적으로 낮은 값을 보이는 결과를 나타냈다. 따라서 이러한 지점에서는 과불화화합물의 오염원이 존재할 것으로 추측되어진다. PFOS와 PFOA 모두 각 조사 시기별 잔류농도 평균값은 유의적인 차이(one-way ANOVA,  $p < 0.05$ )를 보이지 않았다(Table 6).

**Table 2.** Multiple reaction monitoring ion and retention time for analysis of PFOA and PFOS

Material	multiple reaction monitoring		Retention time (min)
	precursor ion	product ion	
PFOA	369	169	11.63
<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOA	372	172	11.63
PFOS	499	99	12.09
<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOS	503	99	12.09

**Table 3.** Concentrations of PFOS and PFOA in Surface Water from Various Stream (ng/L)

site	classification	2006-spring		2006-fall		2007-spring		2007-fall	
		PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA
Bokha	general	1.5	4.6	2.6	11.2	-	-	-	-
Myeongchon	general	5.7	6.8	3.1	12.4	-	-	-	-
Waegwan	general	1.4	2.5	2.7	16.6	-	-	-	-
Naju	general	7.4	6.0	9.0	16.9	19.5	7.6	1.0	N.D.
Jamsil	general	1.2	1.6	7.2	12.5	5.2	2.7	2.0	0.8
Daecheong	general	1.9	2.1	2.4	13.8	1.0	2.6	1.3	0.9
Busan	general	3.3	11.2	7.9	32.2	7.4	23.2	5.8	4.9
Jungheung	general	0.5	0.7	0.8	29.3	N.D.	2.4	N.D.	0.3
Changwon	general	3.2	13.7	7.0	39.3	7.5	18.6	6.2	7.3
Hyeongsan	general	8.3	6.9	1.8	20.6	3.3	5.8	3.7	3.9
Gumi	general	1.7	1.9	2.6	22.4	4.5	2.1	0.8	0.9
Ansan	general	10.4	10.4	5.6	28.1	7.4	9.2	9.3	11.5
Jungbang	industrial	66.8	10.3	164.3	88.3	429.0	17.3	151.5	10.0
Nam	industrial	5.8	13.2	18.3	30.5	5.7	12.0	18.8	8.7
Seongsan	industrial	19.7	13.3	11.9	35.0	8.9	9.6	6.1	5.6
Ulsan	industrial	344.7	25.8	486.7	39.7	123.0	27.1	242.0	12.1
Gosa	industrial	160.0	20.0	153.0	30.8	43.8	15.1	153.0	10.7
Yeocheon	industrial	90.8	22.8	111.0	34.3	70.0	21.0	525.0	20.4
Dongchon	industrial	16.5	42.2	10.3	108.7	19.2	46.9	13.4	77.5
Igae	industrial	4.8	6.8	10.0	20.8	6.6	7.2	31.5	8.7
Singil	industrial	145.8	149.6	197.0	148.3	165.0	99.5	340.0	56.0
Namsu	industrial	-	-	-	-	1.9	3.4	196.5	6.3
Gaeun	industrial	-	-	-	-	29.1	12.4	92.0	10.4
Yeosu	effluent	18.1	44.8	23.6	72.6	123.0	13850.0	458.5	427.5
Shihwa	effluent	101.4	18.7	96.7	61.7	66.0	33.2	102.0	43.4
Banweol	effluent	39.2	22.2	44.7	49.3	45.7	17.3	151.0	53.0
Taein	effluent	-	-	-	-	1180.0	38.6	570.0	40.5
min		0.5	0.7	0.8	11.2	N.D.	2.1	N.D.	N.D.
max		344.7	149.6	486.7	148.3	1180.0	13850.0	570.0	427.5
mean(median)		44.2(7.9)	19.1(10.8)	57.5(9.5)	40.6(30.6)	98.9(14.0)	595.2(13.7)	128.4(25.2)	34.2(9.4)

**Table 4.** Concentrations of PFOS and PFOA in Sediment from Various Stream (ng/g-dry wt.)

site	classification	2006-spring		2006-fall		2007-spring		2007-fall	
		PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA
Bokha	general	0.02	0.07	0.02	0.02	-	-	-	-
Taehwa	general	0.05	0.06	0.08	0.03	-	-	-	-
Yeongsan	general	0.17	0.07	N.D.	N.D.	N.D.	0.03	N.D.	N.D.
Han	general	0.03	0.05	0.11	0.04	N.D.	0.08	0.07	N.D.
Geum	general	N.D.	0.08	0.47	0.99	0.02	0.09	0.04	0.03
Busan	general	0.18	0.08	0.19	0.05	N.D.	0.04	0.74	0.02
Hyeongsan	general	0.09	0.13	0.07	0.03	N.D.	0.05	0.18	0.02
Jungbang	industrial	1.02	0.22	1.17	0.96	N.D.	0.07	1.50	N.D.
Nam	industrial	0.43	0.09	0.82	2.07	0.07	0.17	0.45	N.D.
Yeocheon	industrial	3.44	0.09	0.60	0.07	N.D.	0.08	3.94	N.D.
Igae	industrial	0.11	0.11	0.03	0.05	N.D.	0.06	0.03	N.D.
Singil	industrial	0.48	0.28	0.65	0.18	5.90	0.80	9.17	0.47
Namsu	industrial	-	-	-	-	N.D.	0.12	1.31	0.07
Waehang	industrial	-	-	-	-	5.10	0.20	2.44	0.05
min		N.D.	0.05	N.D.	N.D.	N.D.	0.03	N.D.	N.D.
max		3.44	0.28	1.17	2.07	5.90	0.80	9.17	0.47
mean(median)		0.50(0.14)	0.11(0.09)	0.35(0.15)	0.37(0.05)	0.92(0.00)	0.15(0.08)	1.68(0.60)	0.06(0.01)

**Table 5.** Concentrations of PFOS and PFOA in Soil from Various Site (ng/g-dry wt.)

site	classification	2006-spring		2006-fall		2007-spring		2007-fall	
		PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA
Yeoju	general	0.07	0.05	N.D.	0.06	-	-	-	-
Waegwan	general	0.23	0.27	0.09	0.20	-	-	-	-
Naju	general	0.05	0.19	0.13	0.12	0.13	0.09	0.14	0.11
Daejeon	general	0.06	0.09	0.07	0.08	0.10	0.11	0.08	0.05
Busan	general	0.02	0.05	0.09	0.07	0.17	0.11	0.06	N.D.
Han	general	0.42	0.19	1.20	0.27	0.89	0.25	1.65	N.D.
Jungheung	general	0.48	0.25	0.54	0.32	0.74	0.21	0.42	0.29
Changwon	general	0.03	0.10	0.06	0.17	0.08	0.10	0.08	0.02
Taehwa	general	0.33	0.26	0.32	0.25	0.19	0.16	0.63	0.57
Pohang	general	0.37	0.39	0.47	0.46	0.76	0.06	0.59	0.32
Jangheung	general	N.D.	0.04	0.08	0.17	0.11	0.05	0.08	0.07
Dongrak	general	0.09	0.14	0.04	0.53	0.09	0.08	0.05	0.09
Jugu	general	0.20	1.04	0.29	0.92	0.16	0.10	0.38	1.02
Seongpo	general	0.27	0.21	0.59	0.30	0.35	0.05	0.78	0.33
Jeongwang	general	0.30	0.25	0.55	0.24	0.55	N.D.	0.51	0.18
Pungrim	general	0.83	0.30	0.92	0.28	0.69	0.20	0.35	0.12
Yeosu	industrial	10.97	0.29	7.41	0.10	0.40	0.30	0.23	0.13
Jungbang	industrial	0.07	0.05	0.09	0.14	0.28	0.15	0.16	0.09
Seongsan	industrial	0.23	0.25	0.28	0.26	0.27	0.27	0.27	0.28
Gosa	industrial	0.66	0.15	0.90	0.09	1.55	0.18	2.40	0.14
Bugok	industrial	0.05	0.05	0.25	0.09	0.22	0.05	0.42	0.09
Gumi	industrial	0.19	0.19	0.35	0.31	0.28	0.20	0.35	0.23
Shihwa	industrial	0.77	0.24	1.15	0.39	0.91	0.02	1.73	0.40
Ulsan	industrial	-	-	-	-	0.51	0.16	0.86	0.13
Taein	industrial	-	-	-	-	0.18	0.14	0.13	0.10
min		N.D.	0.04	N.D.	0.06	0.08	N.D.	0.05	N.D.
max		10.97	1.04	7.41	0.92	1.55	0.30	2.40	1.02
mean(median)		0.73(0.23)	0.22(0.19)	0.69(0.29)	0.25(0.24)	0.42(0.28)	0.13(0.11)	0.54(0.35)	0.21(0.13)

**Table 6.** PFOS and PFOA concentrations in various media were not statistically different between each sampling time

comparison factor	<i>p</i> -value					
	water		sediment		soil	
	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA
2006 spring : 2006 fall	0.994	1.000	0.998	0.338	1.000	0.942
2006 spring : 2007 spring	0.731	0.575	0.953	0.995	0.906	0.470
2006 spring : 2007 fall	0.386	1.000	0.481	0.984	0.976	0.997
2006 fall : 2007 spring	0.863	0.606	0.891	0.478	0.932	0.185
2006 fall : 2007 fall	0.539	1.000	0.371	0.182	0.987	0.869
2007 spring : 2007 fall	0.945	0.597	0.799	0.931	0.994	0.598

### 3.2 퇴적물과 토양 중 과불화화합물의 잔류농도

조사대상 퇴적물의 PFOS농도는 2006년 봄과 가을에 각각 N.D.~3.44(평균 0.5), N.D.~1.17(평균 0.35) ng/g-dry wt.으로 검출되었으며, 2007년 봄과 가을은 각각 N.D.~5.90(평균 0.92), N.D.~9.17(평균 1.68) ng/g-dry

wt.의 농도를 보였다. PFOA는 물에서와 마찬가지로 PFOS의 농도에 비해 상대적으로 낮은 평균값으로 검출되었으며, 2006년 봄과 가을에 각각 0.05~0.28(평균 0.11), N.D.~2.07(평균 0.37) ng/g-dry wt.으로 검출되었으며, 2007년 봄과 가을에 각각 0.03~0.80(평균

0.15), N.D.~0.47(평균 0.06) ng/g-dry wt.의 농도로 검출되었다(Table 4). 검출빈도는 물에 비해서 상대적으로 낮게 나타나 조사기간 전체 시료 중 PFOS가 77%에서 검출되었으며, PFOA는 전체 시료 중 83%에서 검출되었다. 퇴적물에서의 과불화화합물의 농도분포는 물 중의 농도와 유사한 경향을 보여 PFOS가 상대적으로 높은 농도를 보이고 있었다. 또한, PFOS의 농도범위도 상대적으로 PFOA에 비해 큰 값을 보여 지역 간 농도차가 크게 나타나고 있음을 보여주고 있었다. 하지만, 통계분석의 결과 유의적인 차이(one-way ANOVA,  $p < 0.05$ )는 없는 것으로 나타났다(Table 6).

토양에서도 역시 PFOS가 PFOA에 비해 상대적으로 높은 농도를 보이고 있었다. PFOS의 경우 2006년 봄과 가을에 각각 N.D.~10.97(평균 0.73), N.D.~7.41(평균 0.69) ng/g-dry wt.으로 검출되었으며, 2007년 봄과 가을에 각각 0.08~1.55(평균 0.42), 0.05~2.40(평균 0.54) ng/g-dry wt.의 농도로 검출되었다. 반면에 PFOA는 농도범위는 2006년 봄과 가을에 각각 0.04~1.04(평균 0.22), 0.06~0.92(평균 0.25) ng/g-dry wt.으로 검출되었으며, 2007년 봄과 가을에 각각 N.D.~0.30(평균 0.13), N.D.~1.02(평균 0.21) ng/g-dry wt.의 농도로 검출되었다(Table 5). 조사기간 전체 시료 중 PFOS는 98%, PFOA는 97%의 시료에서 과불화화합물이 검출되었다. 퇴적물에서의 검출 빈도에 비해 상대적으로 높은 값을 보이고 있었다. 각 조사시기별 잔류농도의 평균 비교에서 유의적인 차이(one-way ANOVA,  $p < 0.05$ )는 보이지 않았다(Table 6).

### 3.3. 조사지역 및 매체별 잔류농도 비교

일반지역 하천수, 산업단지지역 하천수 및 폐수처리장방류수로 구분하여 과불화화합물의 잔류농도수준을 비교한 결과 모든 지역에서 PFOS가 PFOA에 비해 상대적으로 높은 결과를 보이는 것으로 나타났다(Fig. 2). PFOS의 농도는 폐수처리장방류수>산업단지>일반지역의 순으로 높은 농도를 보이고 있었으며, PFOS의 지역별 평균값을 비교해 본 결과 일반지역과 산업단지지역 및 폐수처리장방류수 간에 유의한 차이가 있는 것으로 나타났다(one-way-ANOVA,  $p < 0.05$ ). PFOA의 경우 잔류농도분포는 PFOS와 유사하게 폐수처리장방류수>산업단지하천수>일반지역하천수의 순으로 높은 농도를 보이고 있었지만(Fig. 2), PFOS와는 다르게 조사지역 간에 유의한 차이(one-way-ANOVA,  $p < 0.05$ )는 나타나지 않았다. 이러한 결과로부터 산업단지하천수와 폐수처리장방류수가 환경 중의 PFOS의 농도에 영향을 주고 있음을 확인할 수 있었다. 일반적으로 과불화화합물의 경우 관련물질의 제조시설이나<sup>17)</sup> 산업단지로부터 유입될 가능성이 있다는 연구결과<sup>6,24)</sup>가 제시되고 있어 본 연구에서 그러한 결과를 확인할 수 있었다. 특히, 본 연구에서는 주로 석유화학관련 산업이 주를 이루고 있는 산업단지에서 다른 산업단지 지역에 비해 상대적으로 높은 농도를 보이는 것으로 나타났다. 하지만, 산업단지의 산업구조와의 연관성에 대한 정확한 자료를 확인할 수는 없었다. 따라서 산업구조와 과불화화합물과의 상관성에 대한 연구가 추가로 이루어져야 할 것으로 보인다.

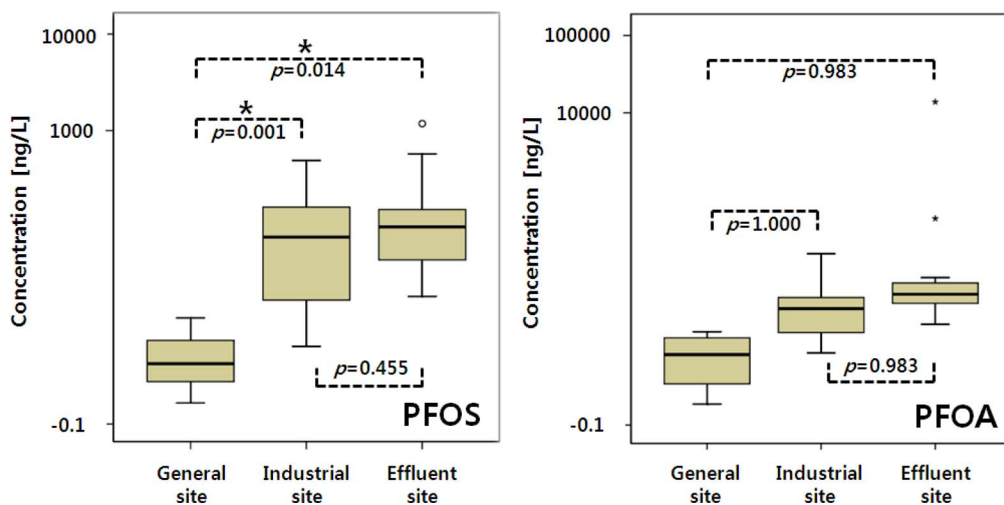


Fig. 2. Concentration of PFOS(left) and PFOA(right) in water from various site. Statistically significant difference ( $p < 0.05$ ) is indicated by \*.

퇴적물과 토양 중 과불화화합물의 농도를 4대강 수계의 일반지역과 산업단지지역으로 구분하여 농도분포를 비교한 결과, 전반적으로 PFOS가 상대적으로 높은 분포를 보이고 있었고, 퇴적물중의 농도에서 일반지역과 산업단지지역 간에 농도차가 유의하다는 것을 알 수 있었다. 하지만, 퇴적물 중의 PFOS는 산업단지지역의 농도범위가 상당히 넓은 범위에 분포하고 있어, 지점간 농도차가 상대적으로 크게 나타나는 것을 알 수 있다. PFOA는 일반지역과 산업단지지역 간에 농도차가 크지 않은 것으로 나타났으나, 일부지역에서는 평균값에 비해 매우 높은 농도를 보이는 지점도 있었다(Fig. 3). 토양중의 농도는 물과 퇴적물중의 농도와 유사하게 PFOS의 경우 일반지역과 산업단지 지역간에 유의한 차이를 보인 반면, PFOA는 일반지역과 산업단지지역에서 유의한 차이를 보이지 않았다(one-way-ANOVA,  $p < 0.05$ ). 일부지점에서 평균값에 비해 높은 농도를 보이기도 했지만, 농도범위도 유사한 결과를 보였다. 특이할 만한 사항은 PFOA의 경우 일반지역의 토양에서 농도가 산업단지지역의 농도에 비해 상대적으로 높은 값을 보이고 있었다(Fig. 4). 이러한 결과는 수계의 특성과는 상이한 결과로서 보다 심도 깊은 연구가 수행되어야 할 것으로 보인다.

과불화화합물의 각 매체별 잔류농도를 살펴보면 PFOS의 농도분포가 PFOA에 비해 상대적으로 더 크게

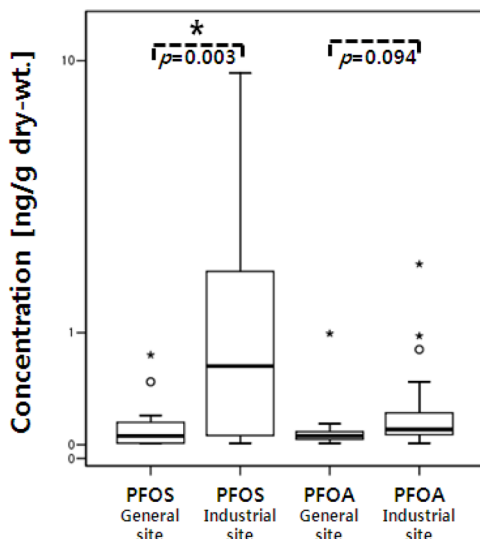


Fig. 3. Comparisons general and industrial site with concentrations of PFOS(left) and PFOA(right) in sediment. Statistically significant difference ( $p < 0.05$ ) is indicated by \*.

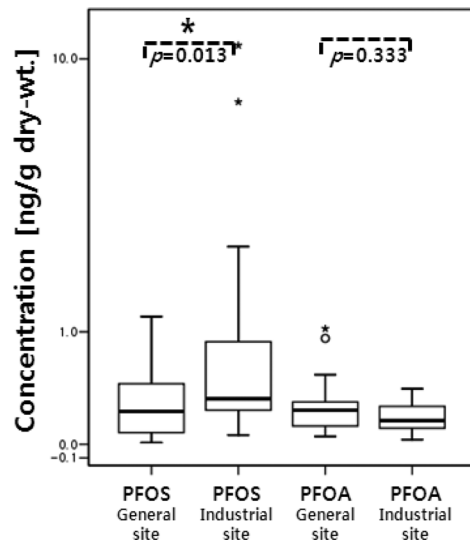


Fig. 4. Comparisons general and industrial site with concentrations of PFOS(left) and PFOA(right) in soil. Statistically significant difference ( $p < 0.05$ ) is indicated by \*.

나타나고 있었다. 잔류농도의 매질별 분포는 PFOS와 PFOA 모두 토양>퇴적물>물 순으로 측정되었다(Fig. 5). PFOS의 경우 물 중에서의 농도가 퇴적물과 토양중의 농도와 유의한 차이를 보이고 있었지만(one-way-ANOVA,  $p < 0.05$ ), 동일한 신뢰구간에서 PFOA의 경우 매체별 유의한 차이를 보이지 않았다. 이러한 결과로 볼때 PFOA는 PFOS와는 다르게 잔류농도가 매질의 영향을 상대적으로 크게 받지 않는 것으로 나타났다.

### 3.4. 하천의 표층수 중 잔류농도수준 평가

전 세계적으로 과불화화합물에 대한 연구가 매우 활발하게 이루어지고 있으며, 다양한 매체를 통해 연구가 진행되고 있다. 과불화화합물의 소비가 전혀 없는 지역에서도 과불화화합물이 지속적으로 검출되면서 원인규명에 대한 연구가 진행되고 있다. 많은 연구에도 불구하고 주요오염원은 아직 명확하지 않으며, 가설로서 제안되는 전구물질의 대기이동설<sup>20</sup>과 최종분해산물의 해류 이동설<sup>21</sup> 등이 제시되고 있다. 지속적인 모니터링을 통한 자료 확보를 바탕으로 환경중의 과불화화합물의 거동을 추정하여야 할 것이다. 본 연구의 분석자료를 다른 연구(Table 7)의 결과와 비교해 보면, 2006년 봄의 자료비교에서 양쯔강이나 시화호만을 조사한 결과와 유사한 농도값을 보였으며, 그 외 오대호내의 온타리오호나 광저우지방의 결과와 비교해서는 상대적으로

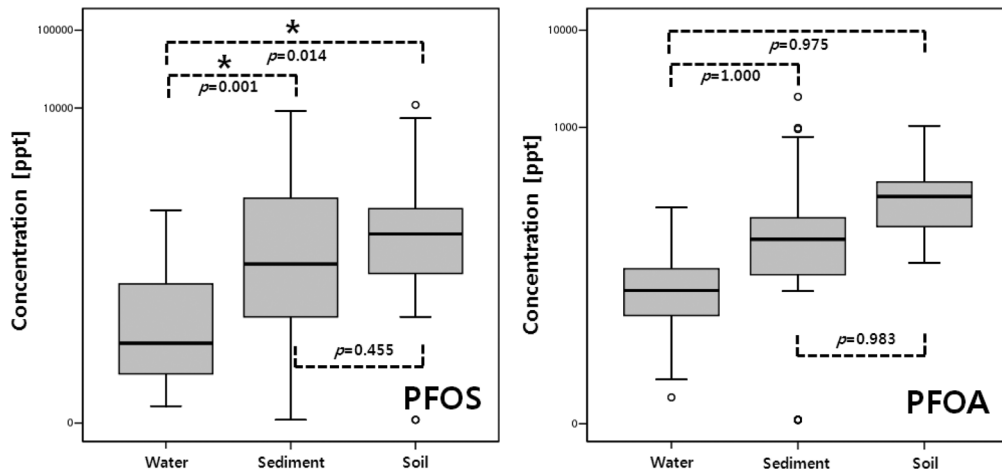


Fig. 5. Distribution of concentrations of PFOS(left) and PFOA(right) in water, sediment and soil. Statistically significant difference ( $p < 0.05$ ) is indicated by \*.

Table 7. Global comparison of PFOS and PFOA concentrations in water samples from Korea with those from other countries

Location	Sample type	Concentration(ng/L)	
		PFOS	PFOA
Watershed, Korea ( <i>this study</i> )	freshwater	0.5-344.7	0.7-149.6
Guangzhou, China <sup>26)</sup>	surface river water	0.9-99	0.85-13
Yangtze, China <sup>26)</sup>	surface river water	<0.01-14	2.0-260
Lake Ontario, Great lake <sup>27)</sup>	freshwater	15-121	15-70
Tama River, Japan <sup>27)</sup>	surface freshwater	0.3-135.0	n.a. <sup>a</sup>
Tennessee River, US <sup>17)</sup>	surface freshwater	16.8-144	<25-598
Pearl River Delta, China <sup>29)</sup>	surface water	0.02-12	0.24-16
Lake Shihwa, Korea <sup>30)</sup>	surface freshwater	2.24-651	0.9-62
Ectobicoke Creek, Canada <sup>31)</sup>	freshwater	n.d. <sup>a</sup> -2210000	n.d. <sup>a</sup> -10600
Tokyo Bay, Japan <sup>32)</sup>	surface freshwater	12.7-25.4	154-192
Tyndall Air Force Base <sup>33)</sup>	freshwater	147000-2300000	n.d. <sup>a</sup> -116000
Naval Air Station Fallon <sup>33)</sup>	freshwater	n.d. <sup>a</sup> -380000	n.d. <sup>a</sup> -6570000

<sup>a</sup>n.a. and n.d. represent “not analyzed” and “not detected”, respectively.

높은 농도값을 보이고 있었다.<sup>26,27,30)</sup> 하지만, 수계내에서 원인물질을 직접 사용했던 지역인 Ectobicoke와 Tyndall 공군기지나 Naval 공항부근에서 검출된 농도를 보면 일반지역에 비해 상당히 높은 농도를 보이는 것을 확인할 수 있다.<sup>31,33)</sup> 본 연구의 경우에는 오염의심 지역이 조사대상에 포함되어 있어 일반지역만을 대상으로 한 연구에서 나타난 농도에 비해 상대적으로 높은 농도를 보이는 것으로 추정된다. 연구결과에서 확인된 하천수 중의 과불화화합물의 위해도를 산출하기 위해 일본국립환경연구소에서 제시한 값<sup>22)</sup>과 국립환경과학원<sup>23)</sup>에서 제시한 값을 각각 이용하여 수생태에서 과불화화합물의 생태위해도를 산출하였다. 환경 중 독성 물질에 노출될 농도(PEC : predicted environmental

concentration)는 본 연구를 통해 얻은 실측값의 평균값과 최대값을 적용하였으며, 예측무영향농도(PNEC : predicted no effect concentration)은 각각의 연구결과에서 제시한 값을 이용하였다. 일본국립환경연구소와 국립환경과학원에서 제시한 PNEC값은 어류, 물벼룩, 조류 별로 각각 만성독성 NOEC이 있을 경우에 사용하는 10을 평가계수(AF : assessment factor)로 적용하여 제시하였으며, 위해도(HQ : hazard quotient)는 PEC을 PNEC으로 나눈값으로 하였다.

일본국립환경연구소에서 제시한 값은 PFOS에 제한되어 있으며, NOEC 값이 0.232 mg/L이고 평가계수를 적용하여 PNEC을 0.023 mg/L으로 제시하였다. 국립환경과학원의 연구에서는 만성독성(물벼룩)의 NOEC은

**Table 8.** Calculation of Hazard Quotient for PFOS and PFOA from water in Korea

sampling time	PEC		Hazard Quotient		
	PFOS	PFOA	PFOS <sup>a</sup>	PFOS <sup>b</sup>	PFOA <sup>b</sup>
2006 spring	44.2-344.7	19.1-149.6	1.92E-03~1.50E-02	9.60E-05~7.49E-04	1.59E-05~1.25E-04
2006 fall	57.5-486.7	40.6-148.3	2.50E-03~2.12E-02	1.25E-04~1.06E-03	3.39E-05~1.24E-04
2007 spring	98.8-1180.0	595.2-13850	4.30E-03~5.13E-02	2.15E-04~2.57E-03	4.96E-04~1.15E-02
2007 fall	128.4-570.0	34.2-427.5	5.58E-03~2.48E-02	2.79E-04~1.24E-03	2.85E-05~3.56E-04

<sup>a</sup>Shiraish, 2008, <sup>b</sup>NIER, 2008

PFOA 12.0 mg/L, PFOS 4.6 mg/L를 바탕으로 평가계수를 적용하여 PNEC을 각각 PFOA 1.2 mg/L, PFOS 0.46 mg/L로 제시하였다. 제시한 값을 적용하여 PFOS와 PFOA의 생태위해도를 산출하였다(Table 8). PFOS의 경우 일본국립환경연구소의 PNEC값을 적용했을 경우  $1.92 \times 10^{-3} \sim 2.48 \times 10^{-2}$ 의 위해도 범위를 보였으며, 국립환경과학원의 자료를 적용했을 경우  $9.60 \times 10^{-5} \sim 2.57 \times 10^{-3}$ 의 범위를 보였다. PFOA의 경우 국립환경과학원의 자료로부터  $1.59 \times 10^{-5} \sim 1.15 \times 10^{-2}$ 의 범위의 값을 보이고 있었다. 독성오염물질의 위해도 값이 1보다 클 경우 위해도가 있다고 판단하는 EU 및 EPA의 제안과 비교하여 본 연구를 통해 얻어진 오염 수준의 위해도 크기는 1에 비해 상대적으로 낮은 값을 보이고 있다. 따라서 공단지역의 하천과 방류수 및 4대강 유역에서 PFOS와 PFOA의 생태독성은 높지 않은 것으로 판단된다. 하지만, 제시된 PNEC이 일본의 자료와 우리나라의 자료의 비교에서 PFOS의 NOEC가 약 20배 정도 차이가 나는 것을 확인할 수 있어, 측정하는 NOEC의 값에 따라 위해도 산출에 많은 차이가 나타날 수 있음을 보여준다. 따라서 다양한 생물에 대한 독성평가가 이루어져야 하며, 신뢰도가 높은 결과를 통해 자료가 제시되어야 할 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

본 연구의 대상매체인 물, 퇴적물과 토양 시료에서 PFOS와 PFOA가 90% 이상의 빈도로 검출되었다. 조사시기별 유의한 차이는 나타나지 않았으나, 일부 산업단지의 하천이나 폐수종말처리장의 방류수에서 매우 높은 농도가 검출되었다. 물 중의 농도 수준은 일반지역에서 상대적으로 낮은 값을 보였지만, 산업단지를 포함한 전체농도는 유입원이 존재하는 것으로 알려져 있는 테네시강의 농도수준과 유사한 것으로 나타났다. 물 중의 PFOS농도는 일반지역과 산업단지 및 폐수처리장의

방류수와 유의한 차이를 보였으며, 상대적으로 PFOA는 큰 차이를 보이지 않았다. 따라서, 산업단지로부터 PFOS의 오염원의 유입이 있을 것으로 예측된다. 반면에 PFOA는 이러한 경향은 보이지 않았다. 따라서 향후에 산업단지별 산업구조와 과불화화합물의 환경 중 유입량과의 상관성에 대한 연구를 통해 더욱 정확한 오염원 연구가 추가로 이루어져야 할 것으로 보인다. 또한, 생태위해성 평가결과는 위해도가 거의 없는 수준으로 낮은 값을 보였으나, 물질의 특성상 잔류성이 길어 원인물질의 유입이 있을 경우 환경 중 잔류농도가 커지게 되므로 지속적인 모니터링이 필요할 것으로 보인다. 과불화화합물 중 PFOS와 같은 물질은 생물체내 잔류성이 매우 큰 것으로 알려져 있으며,<sup>6)</sup> 이러한 근거를 토대로 무기물질에 대한 모니터링 뿐만 아니라 생물에 대한 모니터링 역시 지속적으로 이루어져야 할 것이다.

매체별 농도분포 비교에서 PFOS는 퇴적물과 토양중의 농도가 물에서의 농도에 비해 유의한 차이가 있는 것으로 나타났다. 일반적으로 수계를 통해 유기오염물질이 환경 중으로 유입되어 퇴적물이나 토양중으로 흡착이 일어나는 것으로 알려져 있다. 따라서, 수계를 통해 유입된 PFOS가 퇴적물이나 토양으로 이동하는 것을 추정할 수 있으며, 퇴적물 중이나 토양으로 이동한 물질은 퇴적물 중의 생물이나 식물로 전이될 수 있다.<sup>15,16)</sup> 따라서 저서생물이나 식물에 대한 연구도 이루어져야 할 것으로 보인다.

#### 참고문헌

1. Kissa, E., 2001, Fluorinated surfactants and repellents, second ed. Marcel Dekker, New York.
2. de Voigt P., Saez M. *Trends Anal. Chem.* 2006, 25, 326.
3. OECD, 2002, ENV/JM/RD(2002)17.
4. Moody, C.A., Field, A.J., *Environ. Sci. Technol.* 2000,

- 34, 3864-3870.
5. US EPA, 2003, Preliminary risk assessment of the developmental toxicity associated with exposure to perfluorooctanoic acid and its salt.
  6. Giesy, J.P., and K. Kannan, *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35, 1339-1342.
  7. Kennedy, G.L., Butenhoff, J.L., Olsen, G.W., O'Connor, J.C., Seacat, A.M., Perkins, R.G., Biegel, L.B., Murphy, S.R., Farrar, D.G., *Crit. Rev. Toxicol.*, 2004, 34, 351-384.
  8. European commission, 2006, Council Directive 76/769/EEC, Brussels, 5.12.2005.
  9. United Nations Environmental Programme, 2009, UNEP/POPS/COP 4/38.
  10. METHOD 537. DETERMINATION OF SELECTED PERFLUORINATED ALKYL ACIDS IN DRINKING WATER BY SOLID PHASE EXTRACTION AND LIQUID CHROMATOGRAPHY/TANDEM MASS SPECTROMETRY (LC/MS/MS), 2008, EPA/600/R-08/092.
  11. Kang, J.H., Master Thesis Yosu Nat'l Univ Yeosu Korea, 2006.
  12. 이재우, 박정준, 진영국, 정애진, 조현서, 이정식, *환경독성학회*, 2007, 22, 271-277.
  13. 이철우, 김현미, 최경희, *환경독성학회*, 2007, 22, 119-128.
  14. 식품의약품안전청, 2006, PFOS/PFOA의 인체노출량조사보고서.
  15. 조현서, 조병만, 조영철, 2008, 차세대핵심환경기술개발사업.
  16. 윤준현, 2008, *환경분석학회 추계학술대회요지집*, 51-52.
  17. Hansen, K.J., Johnson, H.O., Eldridge, J.S., Butenhoff, J.L., Dick, L.A., *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36, 1681-1685.
  18. Yamashita, N., Kannan, K., Taniyasu, S., Horii, Y., Petrick, G., Gamo, T., *Marine Pollution Bulletin*, 2005, 51, 658-668.
  19. Higgins, C.P., Field, J.A., Criddle, C.S., Luthy, R.G., *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 3946-3956.
  20. Ellis D.A., Martin J.W., Mabury S.A., Hurley M.D., Sulbaek-Andersen M.P., Wallington T.J., *Environ Sci Technol*, 2003, 37, 3816-3820.
  21. Prevedouros K., Cousins I.T., Buck R.C., Korzenowski S.H., *Environ Sci Technol*, 2006, 40, 32-44.
  22. Hiroaki Shiraishi, 2008, 3rd International workshop on perfluorinated compounds in the environment -distribution and fate-, Pusan National University, Medical School, 25 Jan., 2008.
  23. 국립환경과학원. 2007, 과불화화합물의 환경위해성평가(II).
  24. Higgins, C.P., Mcleod, P.B., Manmanus-spencer, L.A., Luthy, R.G., *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41(13), 4600-4606.
  25. T. Stahl, J. Hen, H. Thiele, J. Huther, K. Failing, S. Georgii, H. Brunn, *Arch Environ Contam Toxicol.*, 2008, DOI 10.1007/s00244-008-9272-9.
  26. M.K. So, Y. Miyake, W.Y. Yeung, Y.M. Ho, S. Tanuyasu, P. Rostkowski, N. Yamashita, B.S. Zhou, X.J. Shi, J.X. Wang, J.P. Giesy, H. Yu, P.K.S. Lam, *Chemosphere* 2007, 68, 2085-2095.
  27. Boulanger, B., Vargo, J., Schnoor, J.L., Hornbuckle, K.C., *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 4064-070.
  28. Saito, N., Sasaki, K., Nakatome, K., Harada, K., Yoshinaga, T., Koizumi, A., *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2003, 45, 149-58.
  29. M.K. So, Taniyasu, S., Yamashita, N., Giesy, J.P., Zheng, J., Fang, Z., Im, S.H., Lam, P.K.S., *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 4056-063.
  30. Rostkowski, P., Yamashita, N., So, I.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., Kannan, K., Giesy, J.P., *Environ. Toxicol. Chem.* 2006, 25, 2374-380.
  31. Moody, C.A., Martin, J.W., Kwan, W.C., Muir, D.C.G., Mabury, S.A., *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36, 545-51.
  32. Yamashita, N., Kannan, K., Taniyasu, S., Horii, Y., Okazawa, T., Petrick, G., Gamo, T., *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 5522-5528.
  33. Schultz, M.M., Barofsky, D.F., Field, J.A., *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 1828-1835.