

연구논문

## Delay Column과 On-line SPE LC-MS/MS 시스템을 이용한 수중에 과불화화합물의 분석

한개희<sup>1†</sup> · 강현우 · 박정자 · 이선희

대구광역시 상수도사업본부 수질연구소

### Analysis of Perfluorinated Compounds (PFCs) in Water using a Delay Column and an On-line SPE LC-MS/MS System

Gaehee Han<sup>1†</sup>, Hyunwoo Kang, Jeongja Park, and Seonhui Lee

Water Quality Institute, Waterworks Headquarters, Daegu Metropolitan City

Received April 19, 2021 / Revised June 08, 2021 / Accepted June 22, 2021

To ensure the safety of the citizens of Daegu with respect to drinking water sources, we continuously monitored trace pollutants in the Nakdong River basin. Perfluorinated compounds (PFCs) had been detected in the Nakdong River previously; thus, further low-concentration detection is required. We developed an LC-MS/MS analysis method using the online SPE approach for fast and simple detection of low-concentration PFCs. In this process, a delay column was used to assess PFC contamination. As a result, quality control analysis of eight standard PFCs using this method showed strong correlations, with correlation coefficients of 0.991 and more, and the limit of quantification was 0.5 to 1.7 ng/L. The recovery rates of PFCs from samples ranged from  $75.3\% \pm 1.23\%$  to  $118.0\% \pm 1.39\%$ , suggesting robustness of this method. Analyses of PFC at seven sampling points in the Nakdong River basin showed high PFC concentrations at the point where effluent from a sewage treatment plant was introduced. PFHxS, PFOA, and PFOS values, which were used as drinking water monitoring standards of treated water at the Daegu advanced water treatment plant, did not exceed the monitoring standards. Therefore, these results demonstrate that the established method is appropriate as an analytical tool for assessing low-concentration PFCs in drinking water.

**Key words:** Nakdong River, PFCs, Delay column, on-line SPE, PFHxS

## 1. 서 론

과불화화합물(perfluorinated compounds, PFCs)은 유기불소계 화합물의 일종으로 불소를 함유한 소수성 탄소 사슬이 다양한 친수성 구조에 부착된 형태이다. PFCs는 화학적으로 안정되고 내열성이 있으며 표면 특성이 독특하여 1950년대부터 다양한 산업 및 생활용품에 사용되어 왔다.<sup>1)</sup> 특히 탄소와 불소가 결합하였기 때문에 산·염기·산화·환원 등에 의해서도 쉽게 분해되지 않는 난분해성 물질이다.<sup>2)</sup> 따라서 일단 환경에 배출되면 오랫동안 존재하며, 주로 불소화합물질 생산공장 주변의 지표수, 호수, 해양, 생물체 등에서 검출된다. 이로 인해

직업적으로 노출되지 않은 일반인에게도 폭넓게 검출되고 있다.<sup>2-4)</sup>

환경과 생체에서 가장 흔히 검출되는 PFCs는 PFOA와 같이 카르복시기를 갖는 과불화지방산류(perfluorinated carboxylic acid:PFCA)와 PFOS와 같이 술포기를 갖는 과불화술폰산류(perfluorinated sulfonate:PFSA) 및 그 염류 등 여러 가지 화합물이 있으며,<sup>5)</sup> 이중 WHO 산하 국제암연구소 IARC는 PFOA를 그룹 2B로 분류하였다. PFCs의 동물을 이용한 생체 위해성 평가에서 혈액 내의 단백질 응고, 내분비계 장애 효과, 간독성, 발암, 발육장애, 임신 장애, 태아 기형, 면역체계 교란, 콜레스테롤 수치 상승, 심장병이나 심장마비 유발하며, 간

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

이나 콩팥에 축적되는 것으로 알려져 있다.<sup>3,6-10)</sup>

국립환경과학원은 2015년부터 신규유해항목 27종 중 PFCs 8종을 선정하여 매년 조사하고 있으며, 2016년 수돗물 중 미규제 미량유해물질 관리방안 연구 보고서에 따르면 조사대상 원수에서 PFOS 1.28~29.5 ng/L, PFOA 1.10~72.5 ng/L 검출되었으며, 먹는물인 정수에서도 PFCs가 0.58~99.5 ng/L 검출된다고 보고하고 있다.<sup>11)</sup> 또한, 환경부는 낙동강 수계 2017년도 환경기초 조사사업을 근거하여<sup>12)</sup> 먹는물 수질감시항목 운영 등에 관한 고시 제2018년 140호에서 PFCs 3종 PFOA, PFOS 및 PFHxS를 2018년 3분기부터 기준을 설정하고 감시항목으로 모니터링하고 있다.<sup>13)</sup>

물 중에 PFCs의 분석은 ng/L 수준의 극미량 분석으로 대부분 고상추출(solid phase extraction, SPE) cartridge를 사용하여 sample을 수백 배 이상 농축하여 LC-MS/MS system을 이용하여 분석한다.<sup>14)</sup> 오프라인 SPE 전처리 방법은 SPE 카트리지를 용매로 활성화하고 시료를 농축한 후 다시 용매로 추출하고 추출된 용매를 진공 농축기로 농축한 최종액을 시료 바이알에 이송하여 분석한다. 결과적으로 유기용매의 사용량이 많고 추출과 농축 시간이 3~4시간 걸리는 분석법이다. 최근 전처리 방법으로 사용되는 on-line SPE는 시료 자동주입 장치에 6포트 밸브를 연결하여 시료 주입량을 1.0 mL로 주입하여 밸브에 연결된 on-line SPE로 농축하여 LC-MS/MS system으로 분석한다.<sup>15,16)</sup>

시료 주입과 동시에 전처리와 분석이 10분 이내로 완료되기 때문에 간편하고 신속한 분석법이며 먹는물 수질감시항목 시험방법 31번 과불화화합물 액체크로마토그래프 텐덤질량분석법에 SPE 추출장치로 on-line SPE를 사용할 수 있도록 되어있다.<sup>17)</sup>

그러나, LC 시스템 안에서 PFCs 분석에 방해되는 불소화합물이 존재한다. 이런 오염원들은 이동상 용액을 저장하는 bottle 내에 fluorinated ethylene propylene (FEP) solvents lines, solvent inlet filter, polytetrafluoroethylene (PTFE) frit adapter, binary pump head outlet conector의 PTEP filter frit, ethylene tetrafluoroethylene (ETFE) ferruls 및 Vials cap 중간에 PTEP septa 등이며, Background에서 PFCs의 용출량은 PFHpA이 300 fg, PFNA이 5000 fg 이상이며 delay column과 free-PFCs parts를 사용하면 기기검출한계 이하로 감소하며 검량선 상관계수 R<sup>2</sup>의 값도 0.992에서 0.999로 보정된다.<sup>18-20)</sup>

Delay column은 일반적인 분석 컬럼과 동일한 기능

을 수행하며 LC 시스템에서 유출되는 정량에 불필요한 PFCs를 분석 컬럼에 유입되기 전에 가두어 두었다가 sample을 주입하고 gradient 용출이 시작된 후에만 용리액을 용출함으로써 시스템 오염에서 background PFCs 간섭의 방해를 제거 할 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 on-line SPE와 delay column을 이용하여 PFCs를 분석하고, 대구광역시 취수원에 영향을 미치는 낙동강 수계에 PFCs의 농도를 조사하여 정수처리 시 기초 자료를 제공하고자 한다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 재료 및 기기

본 연구에서 사용한 표준물질 PFCs 8종 perfluoropentanoic acid(PFPA), perfluorohexanoic acid(PFHxA), perfluoroheptanoic acid(PFHpA), perfluorooctanoic acid(PFOA), perfluorononoic acid(PFNA), perfluorodecanoic acid(PFDA), perfluorohexyl sulfonate(PFHxS), perfluorooctyl sulfonate(PFOS)는 Wellington Laboratories(Guelph, ON, CANADA)사에서 PFAC-MXC 2000 µg/m<sup>3</sup>의 표준용액을 구입하였다. 또한, 내부표준물질 2종 perfluoro-[1,2,3,4-<sup>13</sup>C<sub>4</sub>]octanoic acid(MPFOA)와 perfluoro-1 [1,2,3,4-<sup>13</sup>C<sub>4</sub>] octyl sulfonate(MPFOS)는 Wellington Laboratories (Guelph, ON, CANADA)사에서 50 µg/m<sup>3</sup>의 표준용액을 구입하여 사용하였다. Formic acid(98%)는 Sigma Aldrich(St. Louis, MO, USA)에서 구입하였으며, 분석용매 메탄올과 정제수는 Merck(Darmstadt, Germany)에서 LC/MS 등급을 구입하여 사용하였다.

실린지 필터는 RC membrane(0.2 µm)를 Phenomenex (Aschaffenburg, Germany)에서 구입하였으며, volumetric flask는 VITLAB(Grossenheim, Germany)사의 polypropylene 재질을 사용하였으며, analytical column은 Hypersil Gold Column(50 mm × 2.1 mm × 1.9 µm)을 on-line SPE 용 column은 Hypersil Gold aQ Column(20 mm × 2.1 mm × 12 µm)을 ThermoFisher scientific(San Jose, CA, USA)에서 구입하였으며, delay column은 lunar C18 Column(30 mm × 2.1 mm × 5 µm)을 Phenomenex (Torrance, CA, USA)에서 구입하여 사용하였다.

On-line SPE 처리장치 및 자동시료주입기는 PAL (Zwingen, Switzerland)사의 RTC를 사용하였으며, LC-MS/MS 시스템은 AB Sciex(Framingham, MA, USA)사의 5500 Triple Quad를 사용하였다.

**2.2. PFCs 농축 및 분석조건**

먹는물 외 모든 시료는 0.2 μm 실린지 필터로 여과하여 사용하였으며, 여과된 Sample 10 mL를 polypropylene 용량 플라스크에 옮기고 10 μg/L의 농도로 제조한 내부표준용액 MPFOA와 MPFOS를 각각 100 μl를 주입하고 시료로 용량을 맞추고 혼합한 뒤에 2 mL polypropylene vials에 분취한다.

준비된 시료 1.0 mL를 자동주입장치로 6 포트 밸브에 주입하여 sample loop로 이동하고 옮겨진 시료는 Table 1의 loading 조건에 따라 다음과 같이 농축을 수행하였다. 먼저 0.02% formic acid가 함유된 5 mM ammonium acetate(A) 용액을 loading 조건에 따라 AC pump를 사용하여 on-line SPE column으로 흘려서 농축하고, 농축된 시료는 0.02% formic acid가 함유된 5 mM ammonium acetate(A) 용액과 Methanol(B)를 Table

**Table 2.** ESI source parameters

Parameter	Value
Polarity	negative
Curtain gas	30 psi
Collision gas	12 psi
Ion spray voltage	-4,500 V
Temperature	600°C
GS1	50 psi
GS2	50 psi

1의 경사용매조성법(gradient mode)를 이용하여 on-line SPE에 농축된 PFCs 물질을 농축했던 반대 방향으로 AD pump를 사용하여 분당 0.4 mL로 분석 column으로 보내고 column과 연결된 질량분석기로 PFCs를 분석하였다. Table 2와 3에 질량분석기의 PFCs 분석 조건을 나타내었다.

**Table 1.** LC conditions

Analytical column	Hypersil Gold C18 (50 mm × 2.1 mm × 1.9 μm)							
On-line column	Hypersil Gold aQ (20 mm × 2.1 mm × 12 μm)							
Delay column	lunar C18 (30 mm × 2.1 mm × 5.0 μm)							
Column flow	0.4 mL/min							
Column temperature	35°C							
Sample temperature	10°C							
Injection volumn	1,000 μL							
Mobile phase A	5 mM ammonium acetate in water with 0.02% formic acid							
Mobile phase B	Methanol							
Gradient mode	Analytical condition (AD pump)				Reading condition (AC pump)			
	Time(min)	A (%)	B (%)	Flow(mL/min)	Time(min)	A (%)	Flow(mL/min)	
	0.00	90.0	10.0	0.4	0.00	100	1.0	
	1.50	35.0	65.0	0.4	1.20	100	1.0	
	6.00	15.0	85.0	0.4	1.21	100	0.1	
	6.10	0.0	100.0	0.4	8.0	100	0.1	
	7.00	0.0	100.0	0.4	8.10	100	1.0	
	7.10	90.0	10.0	0.4	10.0	100	1.0	
	8.00	90.0	10.0	0.4				

**Table 3.** MRM conditions

Compound	Q1	Q3	DP (V)	CE (V)	CXP (V)
PFPa	262.8	218.8	-45	-12	-17
PFHxA	312.8	268.9	-45	-14	-17
PFHpA	362.8	318.8	-50	-14	-23
PFHxS	398.8	80.0	-135	-96	-13
PFOA	412.8	369.0	-50	-16	-21
PFOS	462.6	418.9	-45	-18	-33
PFNA	498.7	79.9	-100	-106	-35
MPFOA	416.9	372.0	-60	-10	-16
MPFOS	502.8	79.9	-80	-10	-112

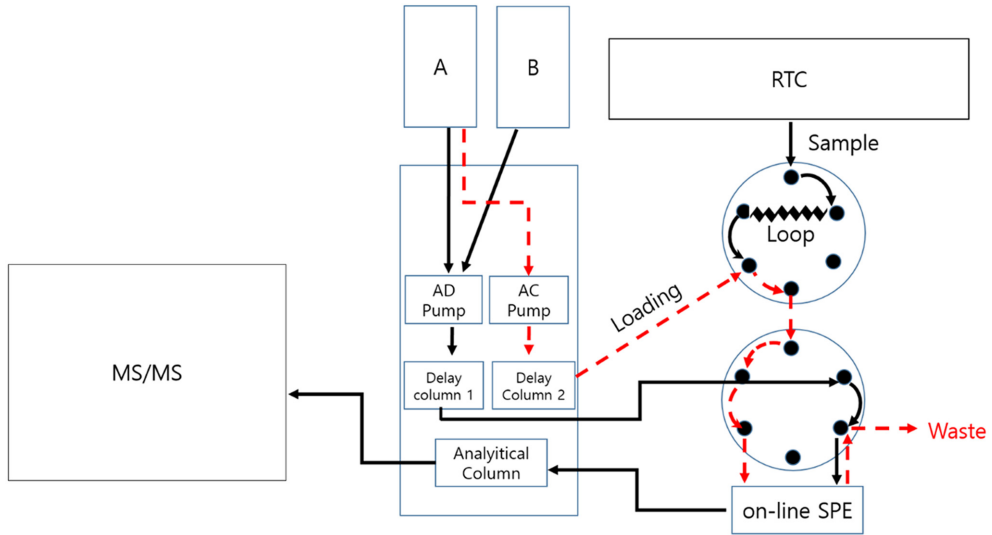


Fig. 1. Schematic diagram of on-line SPE LC-MS/MS.

이때, 이동상 및 분석장비 내에 PFCs의 시스템 오염을 방지하기 위하여 이동 라인은 피크 재질의 튜빙으로 교체하였으며, 이동상 라인 펌프 후단에 delay column을 설치하였다. Fig. 1에 PFCs의 농축과 분석 과정의 모식도를 나타내었다.

2.3. 검량선 작성 및 정도관리

PFCs 표준용액 2000 ng/mL를 메탄올로 10 µg/L로 희석하고 단계적으로 희석하여 1.0 µg/L로 조제하였으며, 검량선 농도가 1.0~200 ng/L가 되도록 정제수로 희석하여 사용하였다. PFCs 8종의 검량선 상관계수, 기기검출 한계 및 정량한계를 계산하였다.

2.4. PFCs 회수율 분석

환경 매질에 의한 PFCs의 회수율 평가를 살펴보기 위하여 하수처리장 방류수, 하천수, 고도정수처리수 그리고 방해물질이 없는 정제수에 PFCs 8종 표준용액을 최종 농도가 20 ng/L가 되도록 spiking하고 각각의 평균회수율을 5회 분석하였다.

2.5 낙동강수계 PFCs 분석

대구광역시 상수원인 낙동강수계 보를 중심으로 상류 구미보부터 취수원이 있는 강정고령보까지 7개 지점의 PFCs 8종을 2018년 5월부터 6월까지 4회 분석하였으며, S1에서 S5까지는 낙동강 본류 지점이며, W1과 W2 지점은 하수와 폐수가 처리되어 방류되는 지점

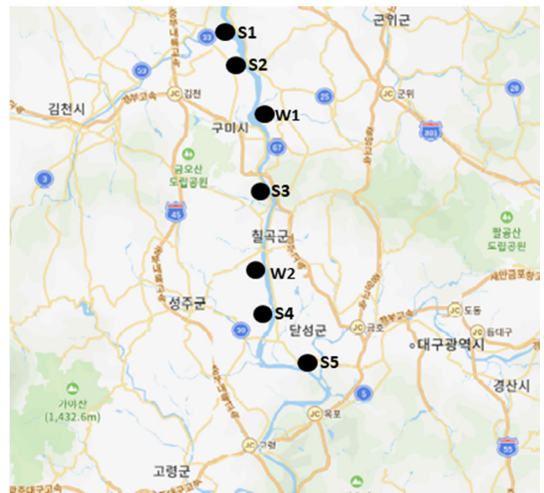


Fig. 2. Sampling points.

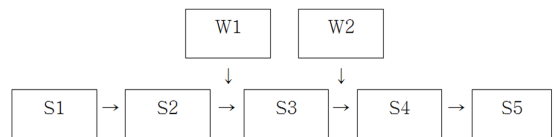


Fig. 3. Flow chart of sample collection from Nakdong River basin to measure PFCs.

이다. Fig. 2와 3에 sampling site와 시료 채취 흐름도를 나타내었다. 또한, S5 지점을 취수원으로 하는 2개의 고도정수처리정수장 M1과 M2의 원수 및 정수를 2018년 5월부터 7월까지 20회 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. Delay column의 사용결과

본 연구에서는 delay column을 AD와 AC pump에 하단에 설치하여 PFCs를 분석하였으며 Fig. 4에 Delay column 사용여부에 따른 blank 시료와 PFCs 표준물질의 크로마토그램 결과를 나타내었다. Delay column을 사용하지 않고 blank 시료를 분석한 경우와 delay column을 사용하고 PFCs 표준물질 1.0 ng/L를 주입하

였을 때 비교하였으며, 이때 Blank 시료에서 PFCs가 기기검출한계 수준의 농도 0.3~0.5 ng/L가 검출되었으나 delay column을 사용하여 LC 시스템 내의 오염원을 표준물질의 peak와 겹치지 않게 분리시키면서 오염이 배제된 PFCs 정량이 가능하였다. 본 연구에서 LC 시스템 내에서 PFHxA, PFHpA, PFOA 등이 PFCs 정량에 방해되는 오염원으로 용출되었으며, delay column을 사용한 PFCs 분석의 다른 연구와도 비슷한 경향을 보였다.<sup>21)</sup>

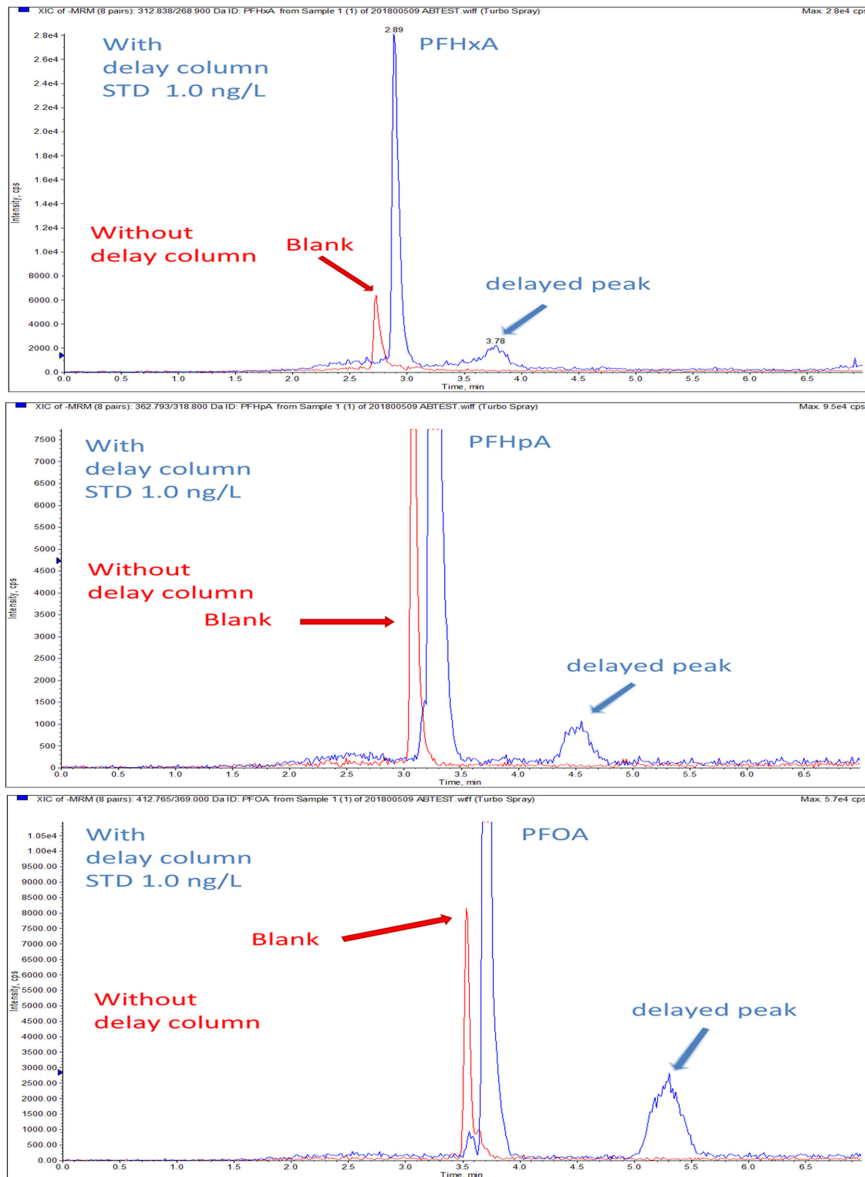


Fig. 4. Comparison of PFCs chromatograms with and without use of a delay column.

### 3.2. PFCs의 검량선 및 정도관리

PFCs 8종의 검량선 범위, 상관계수, 검출한계, 정량한계 및 회수율을 Table 4에 나타내었다. Table 4에 나타난 바와 같이 PFCs 8종은 검량선의 상관계수  $R^2$ 이 0.991~0.999로 8종 모두 양호한 직선성을 보여주었으며, 검출한계는 0.2~0.5 ng/L, 정량한계는 0.5~1.7 ng/L로 나

**Table 4.** Calibration range, linearity, LOD, and LOQ of PFCs

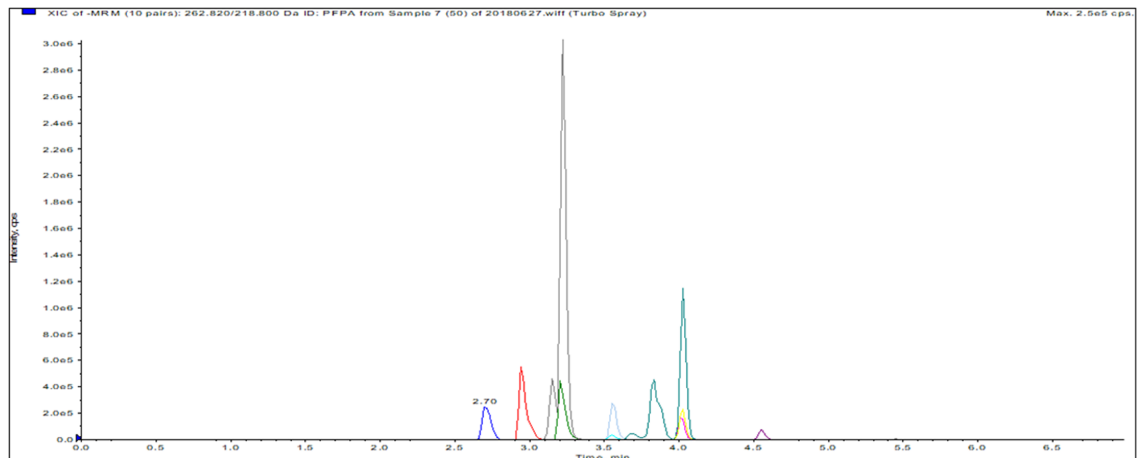
Compound	Range (ng/L)	Linearity ( $R^2$ )	LOD <sup>1)</sup> (ng/L)	LOQ <sup>2)</sup> (ng/L)
PFPA	1~200	0.997	0.3	0.9
PFHxA	1~200	0.999	0.2	0.5
PFHpA	1~200	0.996	0.4	1.1
PFHxS	1~200	0.998	0.3	0.8
PFOA	1~200	0.999	0.2	0.7
PFOS	1~200	0.998	0.2	0.8
PFNA	1~200	0.999	0.2	0.5
PFDA	1~200	0.991	0.5	1.7

<sup>1)</sup>Limit of detection ( $SD \times 3.14$ ,  $n = 7$ , 1 ng/L); <sup>2)</sup> limit of quantitation ( $SD \times 10$ ,  $n = 7$ , 1 ng/L)

타났으며, 회수율도 94.1% 이상으로 양호하게 나타났다. Fig. 5에 PFCs 8종 표준농도 50 ng/L의 TIC와 extracted ion chromatogram(XIC)를 나타내었다.

### 3.3. PFCs 회수율 분석결과

환경 매질에 의한 PFCs의 회수율 평가를 살펴보기 위하여 4종류의 시료에 spiking test를 5회 수행하였으며, 이때 PFCs 8종의 회수율 분석결과를 Table 5에 나타내었다. 정제수에서 PFCs 8종의 회수율은  $93.2 \pm 1.13\%$  ~  $102.9 \pm 1.17\%$ 으로 좋은 결과를 나타내었으며, 나머지 시료에서도 회수율은  $75.3 \pm 1.23\%$ ~ $118.0 \pm 1.39\%$ 으로 나타났다. 이는 손 등과의 회수율 연구와도 비슷하였으며,<sup>15)</sup> On-line SPE를 이용하여 PFCs를 분석한 Michela 등의<sup>16)</sup> 연구에서도 다양한 환경 매질에 동일한 방법을 적용하여 분석하였다. 따라서, 본 연구에서 수행된 on-line SPE를 이용한 PFCs의 분석법을 시료에 적용해도 적절하다고 판단된다.



**Fig. 5.** TIC and XIC of eight standard PFCs (50 ng/L).

**Table 5.** PFCs recovery results

Compound	Deionized water	Effluent	Surface water	Clean water
	20 ng/L, average $\pm$ SD (%), $n = 5$			
PFPA	102.0 $\pm$ 1.49	117.9 $\pm$ 5.67	107.1 $\pm$ 3.95	97.0 $\pm$ 1.55
PFHxA	99.6 $\pm$ 1.34	105.8 $\pm$ 8.20	112.1 $\pm$ 2.98	118.0 $\pm$ 1.39
PFHpA	101.5 $\pm$ 0.94	111.5 $\pm$ 3.62	109.7 $\pm$ 2.42	116.5 $\pm$ 1.27
PFHxS	101.9 $\pm$ 0.35	95.8 $\pm$ 0.82	105.5 $\pm$ 0.82	97.8 $\pm$ 0.58
PFOA	102.9 $\pm$ 1.17	85.9 $\pm$ 3.20	91.9 $\pm$ 2.99	80.5 $\pm$ 1.91
PFOS	93.2 $\pm$ 1.13	81.1 $\pm$ 1.19	89.5 $\pm$ 0.93	88.5 $\pm$ 2.10
PFNA	93.8 $\pm$ 1.01	75.3 $\pm$ 1.23	89.4 $\pm$ 0.57	86.1 $\pm$ 0.48
PFDA	97.1 $\pm$ 1.73	88.6 $\pm$ 2.78	80.9 $\pm$ 0.70	89.4 $\pm$ 1.47

### 3.4. 낙동강 수계 7개 지점과 정수장에서 PFCs의 분석결과와 제거 현황

낙동강 수계 7개 지점의 PFCs 분석결과를 Table 6에 나타내었으며, 낙동강 분류 5개 지점에서 S1, S2 지점은 PFCs의 검출농도가 미량이나 불검출 되었으며 S3 지점부터는 W1, W2 지점에서 배출된 PFCs의 배출 농도에 기인하여 방류수에서 높게 검출된 항목이 S3, S4 지점에서 높게 검출되는 경향이 있었다. 특히, PFHxS의 경우 환경부가 구미공단의 배출원을 차단함에 따라 구미공단 방류수의 배출농도가 7,549 ng/L에서 0.162 ng/L로 크게 줄어 들었으며 10일 이후 S3 지점의 PFHxS의 농도도 76 ng/L로 감소하였다. Fig. 6에 W1 지점과 S3 지점의 월별 PFHxS의 농도 변화를 나타내었다. 환경부 차단 조치 이후로 PFHxS의 농도가 크게 감소되는 것을 알 수 있었다. 2021년 현재 대구시 취수원 원수에서 PFHxS의 농도는 4 ng/L 이하로 검출되고 있다. 낙동강 수계에 PFCs 배출원의 대부분은 공단에서 배출되는 농도에 영향을 받고 있으며, 이는 과거 낙동강 수계 과불화화합물의 검출 특성 연구나 구미산업공단과 유사한 이탈리아 북부 공업지역 Po 및 Brenta 강에서 PFCs

배출 연구와도 비슷한 경향이였다.<sup>22,23)</sup>

하·폐수가 처리되어 방류되는 W1 지점에서는 PFHxS 항목의 농도가 87~7,549 ng/L로 검출되었고 W2 지점에서는 PFOA의 농도가 15~81 ng/L로 검출되었다. 방류수의 PFCs를 분석한 외국과 비교하면 PFHxS의 농도는 높으나 발암성 2B로 분류되는 PFOA의 농도는 낮게 검출되었다. PFOA의 경우 이탈리아 3~712,877 ng/L,<sup>16)</sup> 미국 58~1,050 ng/L로<sup>24)</sup> 한국보다 최대 농도가 높게 나타났다.

지점별로 검출된 PFCs의 분포를 살펴보면 S1, S2 지점은 perfluorinated sulfonate(PFSA) 보다 perfluorinated carboxylic acid(PFCA)가 85% 이상이며, S3 지점부터는 PFSAs 55% 이상으로 PFCAs 보다 높았다. Fig. 7에 지점별 PFSA와 PFCA의 평균 농도 분포 변화를 나타내었다.

W1 지점에서는 PFSA가 97%, PFCA 3%로 나타났으며, W2 지점은 PFSA가 5.7%, PFCA 94.3%로 PFCs의 종류가 다르게 나타났다. 이것은 두 지역의 폐수 배출원이 다르고 사용량도 크게 차이가 남을 알 수 있었다.

PFCs 8종 중에서 PFHxS 항목이 S4와 S5 지점에서

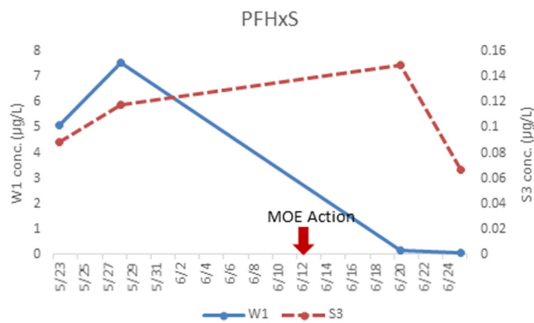


Fig. 6. Monthly PFHxS concentration changes at two sampling points.

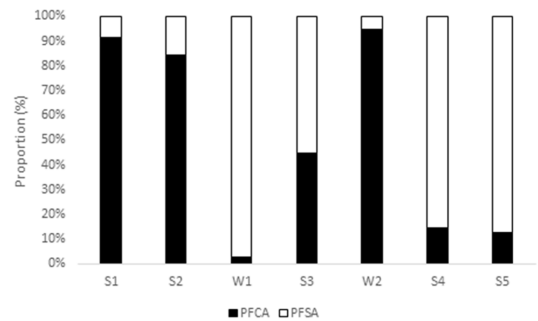


Fig. 7. Proportion of PFCs by sampling point in the Nakdong River basin.

Table 6. Detected concentrations of PFCs by sampling point in the Nakdong River basin (in ng/L)

Compound	S1	S2	W1	S3	W2	S4	S5
PFPA	ND <sup>1)</sup> ~3	ND~9	16~50	ND~108	8~9	5~15	6~14
PFHxA	ND~4	ND~5	10~26	ND~52	6~14	ND~8	ND~8
PFHpA	ND~4	ND~3	ND~30	ND~62	ND~5	ND~6	ND~5
PFHxS	ND~3	ND~10	87~7549	67~149	ND~5	109~245	60~342
PFOA	ND~12	ND~16	10~33	ND~58	15~81	ND~18	ND~18
PFOS	ND	ND~1	ND~2	ND~1	ND~2	ND~1	ND~1
PFNA	ND~2	ND~2	ND~8	ND~12	ND~3	ND~3	ND~3
PFDA	ND~3	ND~5	ND~4	ND~5	ND~4	ND~5	ND~3

<sup>1)</sup>Not detected

**Table 7.** Detected concentrations of three PFCs in the Nakdong River basin Advanced Water Treatment Plant (in ng/L)

Compound	Drinking water monitoring guideline value		M1		M2	
			Raw water	Treated water	Raw water	Treated water
PFHxS	480		68~340	134~231	53~344	156~267
PFOA	70	70 <sup>a)</sup>	14~41	13~24	12~35	12~32
PFOS	70		1~2	ND <sup>1)</sup>	1~2	ND

a) PFOA+PFOS, <sup>1)</sup> Not detected

다른 항목보다 고농도로 검출되었으며, 이는 환경부가 용역 발주한 낙동강 수계 2017년도 환경기조연구사업 실태조사와도 유사한 경향을 보였다.<sup>12)</sup>

Bench-scale 규모에서 과불화화합물의 제거 연구에 따르면 PFOA 및 PFOS는 일반적인 정수처리에서는 제거가 되지 않으며 오존 단독처리는 제거율이 없으며 과산화수소를 이용한 고도산화공정에서 제거율이 10~35% 나타났으며 분말활성탄(PAC) 주입량에 따라 20~90%로 제거가 가능하며, 입상활성탄(GAC) 흡착으로 90% 제거가 가능하나 GAC의 주기적 교체를 요구하고 있다.<sup>25)</sup>

본 연구소의 PFHxS, PFOA 및 PFOS의 3종의 PAC 자체시험 결과 PAC 주입량과 접촉시간에 따라 제거율이 42~93%로 나타났으며, 1.5ton/day 규모의 연속식 GAC 흡착 컬럼 실험에서도 100% 제거가 가능하지만 GAC 과과점이 3~5개월로 나타났다.<sup>26)</sup> 실제 낙동강계통 고도정수처리장의 공정별 PFCs의 제거율 분석 결과 GAC 공정에서 10% 이하로 나타났으며 오존공정을 포함한 다른 공정에서는 제거율이 없었다. 고도정수처리공정으로 운영되는 M1과 M2 정수장의 GAC 공정은 생물활성탄(BAC) 공정으로 이미 PFCs의 흡착 능력이 떨어진 것으로 조사되었다. 향후 PFCs를 포함하는 미량 유해물질을 제거하기 위하여 접촉시간을 확보할 수 있는 PAC 공정을 도입하고 BAC 공정으로 운영되어 3년 주기로 재생되고 있는 GAC의 재생 주기를 변경할 필요가 있다고 사료된다.

낙동강 수계 고도정수처리장에서 먹는물 감시기준이 마련된 PFCs 3종의 검출농도를 Table 7에 나타내었으며 정수에서 먹는물 감시기준은 초과하지 않았으며, 2021년 현재 원수에서 검출현황은 PFHxS는 ND~3 ng/L, PFOA는 ND~7 ng/L 그리고 PFOS는 ND~3 ng/L로 나타났으며, 정수에서는 PFHxS는 ND~4 ng/L, PFOA는 ND~7 ng/L 그리고 PFOS는 ND~2 ng/L로 나타났다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 on-line SPE와 delay column을 이용

하여 PFCs 분석 방법을 정립하였으며, 또한 낙동강 수계 7개 지점과 대구광역시 2개 고도정수처리장에서 PFCs 검출농도를 알아보고 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1) Delay column을 사용하기 전 LC 시스템 내의 PFCs 오염물질은 PFHxA, PFHpA, PFOA 등으로 기기검출 한계 수준의 농도 0.3~0.5 ng/L로 검출되었으나 delay column을 사용하여 LC 시스템 내의 오염원을 표준물질의 peak와 겹치지 않게 분리시키면서 오염이 배제된 PFCs 정량이 가능하였다.

2) PFCs 분석 시 전처리 방법은 과도한 용매 사용량과 많은 시간이 필요한 오프라인 방법보다 on-line SPE 방법이 신속하고 간편하였다.

3) PFCs 8종은 검량선의 상관계수 R<sup>2</sup>이 0.991~0.999로 8종 모두 양호한 직선성을 보여주었으며, 검출한계는 0.2~0.5 ng/L, 정량한계는 0.5~1.7 ng/L로 양호하게 나타났다.

4) 4종류의 시료에 spiking test를 수행하였으며, PFCs 8종의 회수율은 정제수에서 93.2±1.13%~102.9±1.17%으로 양호한 결과를 나타내었으며, 하수처리장 방류수, 하천수 및 정수에서 회수율은 75.3±1.23%~118.0±1.39%으로 나타났다.

5) 낙동강 수계 7개 지점의 PFCs 분석 결과 하-폐수처리장이 유입된 하류 지점의 PFCs가 높은 농도로 검출되었으며, PFHxS의 농도가 W1 지점에서 87~7,549 ng/L로 검출되었고 W2 지점에서는 PFOA의 농도가 15~81 ng/L로 검출되었다.

6) 낙동강 수계 고도정수처리장 정수에서 먹는물 감시기준이 마련된 PFCs 3종의 분석 결과 감시기준은 초과하지 않았으며, 2021년 현재 원수에서 검출현황은 PFHxS는 ND~3 ng/L, PFOA는 ND~7 ng/L 그리고 PFOS는 ND~3 ng/L로 나타났으며, 정수에서는 PFHxS는 ND~4 ng/L, PFOA는 ND~7 ng/L 그리고 PFOS는 ND~2 ng/L로 나타났다.

## 참고문헌

1. H. Fromme, S. A. Tittlemier, W. Volkel, M. Wilhelm, and D. Twardella, "Perfluorinated compounds-exposure assessment for the general population in western countries", *Int. J. Hyg. Environ. Health*, **2009**, 212, 239-270.
2. J. P. Giesy and K. Kannan, "Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife", *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, 35, 1339-1342.
3. R. Renner, "Concerns over common perfluorinated surfactant", *Environ. Sci. Technol.*, **2003**, 37(11) 201-202.
4. US EPA, "Perfluorooctyl sulfonates: proposed significant new use rule, Fed.Regis.", **2000**, 65:62319-62333.
5. A. Y. Lin, S. C. Panchangam, and C. C. Lo, "The impact of semiconductor, electronics and optoelectronic industries on downstream perfluorinated chemical contamination in Taiwanese rivers", *Environ. Pollut.*, **2009**, 157, 1365-1372.
6. R. Renner, "Growing concern over perfluorinated chemicals", *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, 35, 154-160.
7. F. Hekster, R. Laane, and P. de Voogt, "Environmental and toxicity effects of perfluoroalkylated substances", *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, **2003**, 179, 99-121.
8. M. M. Schultz, D. F. Barofsky, and J. A. Field, "Quantitative determination of fluorinated alkyl substances by large-volume-injection liquid chromatography tandem mass spectrometry-characterization of municipal wastewaters", *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, 40, 289-295.
9. G. L. Kennedy, J. L. Butenhoff, G. W. Olsen, J. C. O'Connor, A. M. Seacat, and R. G. Perkins, "The toxicology of perfluorooctanoate", *Crit. Rev. Toxicol.*, **2004**, 34, 351-384.
10. A. Peden, J. M. Keller, J. G. Eudaly, J. Berger, G. S. Gilleson, and D. E. Keil, "Suppression of humoral immunity in mice following exposure to perfluorooctane sulfonate", *Toxicol. Sci.*, **2008**, **104**, 144-154.
11. 국립환경과학원, "수돗물 중 미규제 미량유해물질 관리 방안 연구(IV)", **2016**.
12. 부산대학교 산학협력단, "취·정수장 미량유해물질 안전성 제고방안 최종보고서", **2018**.
13. 환경부, "먹는물 수질감시항목 운영 등에 관한 고시", **2018**.
14. US EPA METHOD 537, "Determination of selected perfluorinated alkyl acids in drinking water by solid phase extraction and liquid chromatography/tandem mass spectrometry(LC/MS/MS)", September **2009**.
15. 손희중, 엄훈식, 정종문, 장성호, "On-Line SPE-LC/MSD 시스템을 이용한 과불화 화합물(PFCs) 분석", *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **2013**, 35(2), 75-83.
16. M. Mazzoni, M. Rusconi, S. Valsecchi, C. P. B. Martins, and S. Polesello, "On-Line Solid Phase Extraction-Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry Method for the Determination of Perfluoroalkyl Acids in Drinking and Surface Waters", *Journal of Analytical Methods in Chemistry Volume 2015*, **2015**, Article ID 942016, 13 pages.
17. 환경부, 먹는물 수질감시항목 시험방법, "31. 과불화화합물-액체크로마토그래피-탠덤질량분석법", **2019**.
18. K. Hunt, R. Hindle, and T. Anumol, "Analysis of Per/Polyfluoroalkyl Substances in Water Using an Agilent 6470 Triple Quadrupole LC/MS", Agilent Technologies Application Note, **2017**, 5991-7951EN.
19. P. Stone, L. Cote, J. Gushue, R. Jetcher, and S. Chu, "A low Femtogram Target Screen Method for Perfluorinated Compounds in Food Matrices and Potable Water Using the Agilent 6460 Triple Quadrupole LC/MS System Equipped with Agilent Jet Stream Technology", Agilent Technologies Application Note, **2010**, 5990-5313EN.
20. F. Foster, J. Whitecavage, J. R. Stuff, and E. A. Pfannkoch, "Automated On-line SPE-LC/MS/MS Method for Perfluorinated Compounds in Water Samples", GERSTEL Application Note No, **2017**, 190.
21. M. Kamuf, M. Walz, and A. Borowiak, "An ideal solution for trace level analysis with LC/MS/MS", Agilent Technologies technical Overview, **2020**, 5994-2291EN.
22. 손희중, 황영도, 엄훈식, 최진택, 권기원, "낙동강 수계에서의 과불화화합물(PFCs) 검출 특성", *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **2013**, 35(2), 84-93.
23. S. Valsecchi, M. Rusconi, M. Mazzoni, G. Viviano, R. Pagnotta, C. Zaghi, G. Serrini, and S. Polesello, "Occurrence and sources of perfluoroalkyl acids in Italian river basins", *Chemosphere*, **2014**, 129, 126-134.
24. E. Sinclair and K. Kannan, "Mass Loading and fate of perfluoroalkyl surfactants in wastewater treatment plants", *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, 40, 1408-1414.
25. USEPA, "PFOA and PFOS: Treatment and Analytics", *12<sup>th</sup> CECLIA-IAUPR Symposium*, February 17, 2017.
26. 임채승, 김영준, 한계희, 김호, 황윤빈, 김극태, "고도 정수처리장에서 과불화화합물의 거동", *J. Kor. Soc. Water & Waste*, **2020**, 34(5), 323-334.