

연구논문

수질 및 퇴적물 시료에서의 37종 과불화화합물의 동시 분석법 개발 및 적용

김민경¹ · Macha Fulgence Jacob¹ · Kimberly Etombi Muambo¹ · 심원진² · 오정은^{1,2†}

¹부산대학교 사회환경시스템공학과

²부산대학교 환경·에너지연구소

Development of Simultaneous Analytical Methods of 37 PFAS in Drinking Water and Sediment Samples

MinGyeong Kim¹, Macha Fulgence Jacob¹, Kimberly Etombi Muambo¹,
Wonjin Sim², and JeongEun Oh^{1,2†}

¹Department of Civil and Environmental Engineering, Pusan National University, 46241, Republic of Korea

²Institute for Environment and Energy, Pusan National University, 46241, Republic of Korea

Received June 17, 2022 / Revised June 29, 2022 / Accepted June 30, 2022

Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) are synthetic chemicals that exhibit various physicochemical characteristics, making it difficult to analyze many PFAS simultaneously. In this study, the simultaneous analytical methods of 37 per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS), including the PFAS alternative compounds Gen-X, ADONA, Major F53B, Minor F53B, and precursors FOSA, FOSAA, MeFOSAA, EtFOSAA, n:2 FTUA, n:3 FTCA, and n:2 FTS in drinking water and sediment samples were developed using liquid chromatography-tandem mass spectrometry based on the Korean persistent organic pollutants (POPs) standard method. The water samples were extracted using a WAX cartridge by solid-phase extraction, while the sediment samples were extracted by ultrasonic extraction. The accuracy and precision satisfied the values of 50.7–118% and 0.01–8.5%, respectively, with a method detection limit of 0.12–1.36 ng/L. The PFAS analytical method for sediment samples was modified based on the Korean standard analytical method for persistent organic pollutants. The accuracy and precision of the 37 target PFAS ranged from 63% to 129% and 0.6% to 11.7%, respectively, with method detection limits of 0.03–1.94 ng/g in sediment. Satisfactory results were obtained for water samples using the current Korean standard analytical method for POPs. Meanwhile, for sediment samples, owing to the poor results obtained for the two compounds, the method was modified.

Keywords: liquid chromatography-mass spectrometry/ mass spectrometry, per- and poly-fluoroalkyl substances, emerging fluorinated compound

1. 서 론

과불화화합물(Per- and Polyfluoroalkyl substances, PFAS)은 4,730개 이상의 인공화학물질로 된 하나의 군으로 탄화불소사슬의 소수성기와 친수성기를 동시에 가지는 특별한 구조로 인해 다양한 산업 분야에서 사용된

다.^{1,2)} PFAS는 주로 프라이팬, 냄비 등의 조리기구에 기름 방지(non-stick) 코팅을 위한 불소수지의 가공보조제로 사용되며, 소방용 폼, 종이 식품 포장재, 크림, 화장품, 가구, 아웃도어 제품, 페인트, 사진, 크롬 도금, 살충제, 의약품 등의 제조에도 활용된다.³⁾ 특히, PFAS는 물, 기름, 토양에 대한 저항성을 가지며, 열, 산과 염기, 산화제 및 환

[†]To whom correspondence should be addressed.

원체에 안정하여 화학적, 물리적, 생물학적 분해에 대한 저항성을 가지고 있다.³⁻⁵⁾ 이러한 물리화학적 특성에 의해 PFAS는 환경내에 광범위하게 존재할 수 있어 국외에서는 미국, 캐나다, 호주 및 유럽연합 국가들을 중심으로 지속적인 오염실태 조사와 제도적인 관리가 진행되고 있다. 일반적으로 환경에서 광범위한 PFAS의 주요 지표인 과불화옥탄산(Perfluoroalkyl substances, PFOA), 과불화옥탄술폰산(Perfluorooctyl sulfonates, PFOS)은 먹는물 수질기준 설정 및 권고치를 제시하는 등 권고기준을 제시하고 있다. 독일의 경우 PFOA 및 PFOS의 합으로 검출 농도에 따라 조치사항을 달리하여 권고기준을 나타내고 있으며, 예방적 조치 기준 값으로 5 µg/L (유아의 경우 0.5 µg/L), 건강기반 기준 값으로 0.3 µg/L로 설정하고 있다. 그 외 캐나다는 PFOA 및 PFOS 각각 0.2 µg/L, 0.6 µg/L 호주는 각각 0.07 µg/L, 0.56 µg/L로 권고기준을 설정하고 있다.⁵⁾ 최근 미국(United states environmental protection agency, US EPA)에서는 2022년 6월 15일 PFAS에 대한 4가지 식수 건강 권고 사항(Drinking water health advisories, HAS)을 발표하였으며, PFOA 및 PFOS에 노출된 모집단의 인체 역학연구에 기초하여 권고치를 낮추는 내용이 포함되어 있다.⁶⁾ 해당 연구에 의하면 노출에 따른 인체 면역, 심혈관, 암에 대한 연관성이 확인되었으며, 특히 노출에 의한 어린이의 면역 억제반응(혈청 항체 감소)이 확인되었다.⁶⁾ 따라서 기존 권고치 PFOA와 PFOS의 합 0.07 µg/L에서 PFOA 0.004 ng/L, PFOS 0.02 ng/L로 권고기준을 낮추는 것이 제안되었다. 또한 PFOA의 대체물질인 Gen-X (Hexafluoropropylene Oxide dimer acid; HFPO-DA)와 PFOS의 대체물질인 퍼플루오로부탄술폰산(Perfluorobutanesulfonic acid, PFBS)은 2021년 최종 독성 평가에 기초하여 각각 10 ng/L, 2,000 ng/L로 권고기준을 설정하여 발표하였다.⁶⁾ 과불화헥산술폰산(Perfluorohexane sulfonic acid, PFHxS)은 아직 먹는물 수질기준을 설정한 국가는 없으며, 일부 국가만 권고기준으로 관리하는 물질로서 캐나다 및 스웨덴 그리고 호주에서 각각 0.6 µg/L, 0.9 µg/L (PFHxS를 포함한 PFAS 11종 총합 적용), 0.07 µg/L로 권고기준을 설정하여 관리하고 있다.⁵⁾ 이에 따라 국내에서는 2018년부터 먹는물 감시항목으로 PFOA 및 PFOS의 농도 합 0.07 µg/L, PFHxS 0.48 µg/L으로 관리하고 있으며,⁵⁾ 이와 같이 국내·외에서 PFOA, PFOS, PFHxS에 대한 규제와 관리가 시작되면서 PFOS와 PFOA를 대신하여 Short-chain PFASs (Poly- and Perfluorinated sulfonic acids, C₄-C₇) 및 PFCAs (Poly- and Per-fluorinated carboxylic acid, C₄-C₇) 또는 탄소수가 많

은 Long-chain PFASs (C₉, C₁₀) 및 PFCAs (C₉-C₁₈), 그리고 F53B 및 Gen-X 등과 같은 대체제가 사용되고 있다. 이와 같은 Long-chain PFASs는 인간, 동물 및 퇴적물/토양에 축적되는 반면, Short-chain PFASs는 공기와 물에서 높은 잔류성과 이동성으로 인해 환경에 축적되는 것으로 알려져 있다.⁷⁾ 또한 전구체 및 대체제는 산업에서 사용되어 하·폐수를 통해 환경으로 배출되며,⁸⁾ 배출된 Fluorotelomer sulfonic acid (FTSAs), Fluorotelomer carboxylic acid (FTCAs) 및 Fluorotelomer unsaturated carboxylic acid (FTUAs)와 같은 일부 전구체는 변환(Transformation)이나 분해(Degradation) 과정을 통해 Short-chain PFASs를 생성할 수 있다.⁹⁾ 또한 전구체는 최종적으로 PFOA를 포함한 탄소 사슬 길이 C8을 포함하는 PFCAs나 PFHxS 그리고 PFOS를 포함한 탄소 사슬 길이 C6 이상의 PFASs로도 분해될 수 있는데 이는 지표수, 먹는물까지 이동하여 검출되는 것으로 보고되었다.^{10-12,13)} 대체제의 경우 PFOA의 대체품으로 Gen-X가 가장 널리 사용되고 있으며, 집중적인 사용으로 인해 높은 수준으로 광범위하게 검출되고 있다.^{12,14)} 중국, 유럽, 한국, 미국 등의 지표수 대부분에서 Gen-X가 발견되고 있는데 그 농도범위는 0.18~144 ng/L (median: 0.95 ng/L) 수준이며, Gen-X 영향을 받은 식수에서는 631 ng/L의 수준으로 검출됨이 보고되었다.¹⁵⁾ 또한 PFOS 대체품인 F53B의 경우 1970년대부터 중국에서 김서림 방지제로 사용되어 널리 주목 받았다. Major F53B (6:2 Cl-PFESA)는 반감기(15.3년)가 PFOS의 반감기(6.7년)보다 훨씬 길어서 생체지속성(Bio-Persistent)이 가장 높은 PFAS로 보고되었다.¹⁶⁾ 이러한 전구체 및 대체제는 수처리 공정을 통한 제거효율도 낮은 것으로 알려져 있으며,¹⁵⁾ 제거되지 않고 환경으로 배출된 PFASs는 잠재적으로 인간의 건강과 생물에 대한 부정적인 영향을 미칠 가능성이 있기 때문에 광범위한 PFAS 배출에 대한 제어와 다양한 환경 매트릭스에 대한 모니터링 필요성을 시사한다.^{8,17)}

그러나 현재 국외에서는 18종의 PFAS를 수질시료에서 분석하는 US EPA Method 537.1 (2020)과¹⁸⁾ 토양 및 고체 시료에서 21종의 PFAS를 분석하는 분석ASTM Method D7968-17a 시험법이 있으며,¹⁹⁾ 국내에서는 수질 및 퇴적물 시료를 대상으로 일부 전구체 4종 및 대체제 3종을 포함한 27종의 PFAS 분석법(ES 10363.1a 및 ES 10423.1a)이 있다,²⁰⁾ 국내 수질오염공정시험기준에서는 전구체 및 대체제를 포함하지 않은 기존 14종의 PFAS 분석방법(ES 04506.1)이 있어 다양한 종류의 전구체 및 대체제를 포함한 분석방법이 필요하다.²¹⁾

따라서 본 연구에서는 국내 잔류성유기오염물질공정시험기준의 수질 및 퇴적물 시료 분석법에서 제시하고 있는 일부 전구체 및 대체제를 포함한 PFAS 27종에서 국내외 선행연구를 참고하여 환경 내에 존재 가능성이 높은 전구체 9종(FTCAs 3종, FTSA 3종, FTUAs 2종, FOSAA 1종)과 대체제 1종(Gen-X)을 추가하여 총 37종으로 분석항목을 확장하였으며, 총 37종의 동시분석을 위하여 기존 분석법(잔류성유기오염물질공정시험기준, ES 10363.1a, ES 10423.1a)을²⁰⁾ 우선적으로 적용하여 총 37종 PFAS의 동시 분석 가능성을 확인하였다. 기존 분석법이 적용되지 않는 분석항목은 선행연구 조사를 통해 기존 분석법의 조건을 일부 수정하여 적합한 전처리법을 확립하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 조사대상 물질

본 연구에서는 PFAS 전구체 13종, 대체제 4종, PFCAs 13종과 PFASs 7종까지 총 37종을 연구 대상 물질로 선정하였으며, 세부 물질은 아래의 표에 나타내었다(Table 1). 사용된 모든 시약은 분석대상물질의 측정 분석 시 불순물에 의한 영향을 미치지 않는 것을 사용하였으며, 모든 표준물질은 Wellington Laboratories (Guelph, ON, Canada)로부터 구매하였다. 표준물질 PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTrDA, PFTeDA, PFBS, PFPeS, PFHxS, PFHpS, PFOS, PFNS, PFDS, FOSA, MeFOSAA, EtFOSAA, 8:2 FTUA, 4:2 FTS, 6:2 FTS, 8:2 FTS, ADONA, F53B (Major), F53B (Minor) 및 Gen-X는 0.1 µg/mL 농도의 혼합물질로 만들어진 ISO21675-NSS와 0.5 µg/mL 농도의 혼합물질로 만들어진 EPA-533PAR를 구입하여 희석하여 사용하였다. 그리고 PFHxDA, PFOcDA, 3:3 FTCA, 5:3 FTCA, 7:3 FTCA, 6:2 FTUA, 10:2 FTUA, FOSAA는 단일물질 Standard를 구입하여 희석하여 사용하였다. 정제용 내부표준물질은 2 µg/mL 농도의 7종 혼합물질로 만들어진 MPFAC-MXA와 50 µg/mL 농도의 단일물질인 MFHUEA 및 MFOUEA를 구입하여 희석하여 사용하였으며, 실린지 첨가용 내부표준물질은 M8PFOA를 사용하였다.

2.2. 전처리방법

전처리방법은 잔류성유기오염물질공정시험기준 중 하천수/호소수 시료를 대상으로 한 시험법(ES 10363.1a)과

퇴적물/토양에 해당하는 시험법(ES 10423.1a)을 바탕으로 시험하여 기존 분석법의 적용가능성을 확인하였다. 시료는 초순수 500 mL와 Sea sand 1g에 PFAS (37종), 정제용 내부표준물질(9종)을 첨가하였으며, 기존 시험법에 따라 수질 시료는 0.1% 암모니아를 포함한 메탄올 용액과 순수 메탄올을 추출용매로 사용하여 고체상 추출법(Solid-phase extraction, SPE)으로 WAX 카트리지(250 mg, 6 mL)를 이용하여 추출하였으며, 퇴적물 시료는 순수 메탄올을 추출용매로 사용하여 초음파추출법(Ultrasonic extraction, USE)으로 추출 후 상등액을 분리하여 ENVI-Carb 카트리지(250 mg, 6 mL)로 정제하는 방법이다. 각각의 추출 및 정제 과정을 거친 추출액은 질소농축기로 농축하여 실린지 첨가용 내부표준물질(M8PFOA)을 첨가하였으며, 최종 바이알 1 mL가 되도록 하여 액체 크로마토그래피-탠덤질량분석기(Liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)를 이용하여 분석하였다. 기존 분석법을 적용하여 37종 PFAS의 동시 분석 가능성을 확인한 후 적용되지 않는 물질들은 기존분석법 조건을 일부 수정하여 다시 테스트하였다.

2.3. 기기분석

기기분석에는 LC-MS/MS를 사용하였으며, Agilent사의 1290 Ultra high-performance liquid chromatography와 연결된 6470 triple quadrupole mass spectrometer를 검출기로 사용하였다. 컬럼은 4.6 mm × 150 mm, 3.5 µm pore size의 ZORBAX Eclipse XDB-C18을 사용하였다. 이동상은 20 mM 암모늄 아세테이트를 용매 A로, 메탄올을 용매 B로 하여 gradient program을 사용하여 분석하였다. 이온화는 전자분무이온화(Electrospray ionization, ESI) 방법을 사용하였으며, 각 대상물질에 대한 전구이온(precursor ion, PI)과 정량/정성이온(quantification/qualification ion, Q11/Q12)을 각각 선정하여 다중 반응 모니터링(multiple reaction monitoring, MRM)으로 분석하였다. 본 연구에서 확인한 Retention time 및 Fragment energy, Collision energy 등과 같은 자세한 기기분석 조건은 Table 2, Table 3에 나타났다.

2.4. 정도관리 방법

분석대상물질 37종에 대한 정량분석은 내부표준법을 사용하여 수행되었으며, 정도관리는 국내 잔류성유기오염물질공정시험기준에 따라 수행하였다. 검정곡선은 표준물질 5개 이상의 단계별 농도로 작성하였으며, 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 상대감응계수의 상대

Table 1. Details of PFAS target chemicals

Compound class	Compound name	Acronym	CAS No.
Perfluoroalkyl carboxylic acid (PFCA)	Perfluorobutanoic acid	PFBA	375-22-4
	Perfluoropentanoic acid	PFPeA	2706-90-3
	Perfluorohexanoic acid	PFHxA	307-24-4
	Perfluoroheptanoic acid	PFHpA	375-85-9
	Perfluorooctanoic acid	PFOA	335-67-1
	Perfluorononanoic acid	PFNA	375-95-1
	Perfluorodecanoic acid	PFDA	335-76-2
	Perfluoroundecanoic acid	PFUnDA	2058-94-8
	Perfluorododecanoic acid	PFDoDA	307-55-1
	Perfluorotridecanoic acid	PFTrDA	72629-94-8
	Perfluorotetradecanoic acid	PFTeDA	376-06-7
Perfluoroalkyl sulfonic acid (PFSA)	Perfluorohexadecanoic acid	PFHxDA	67905-19-5
	Perfluorooctadecanoic acid	PFOcDA	16517-11-6
	Perfluorobutane sulfonic acid	PFBS	375-73-5
	Perfluoropentane sulfonic acid	PFPeS	2706-91-4
	Perfluorohexane sulfonic acid	PFHxS	355-46-4
	Perfluoroheptane sulfonic acid	PFHpS	375-92-8
	Perfluorooctane sulfonic acid	PFOS	1763-23-1
Perfluoroalkane sulfonamide (FASA)	Perfluorononane sulfonic acid	PFNS	474511-07-4
	Perfluorodecane sulfonic acid	PFDS	335-77-3
	Perfluorooctane sulfonamide	FOSA	754-91-6
Perfluoroalkane sulfonamido acetic acid (FASAA)	N-Methyl perfluorooctane sulfonamido acetic acid	MeFOSAA	2355-31-9
	N-Ethyl perfluorooctane sulfonamido acetic acid	EtFOSAA	2991-50-6
	perfluorooctane sulfonamidoacetic acid	FOSAA	2806-24-8
Fluorotelomer unsaturated carboxylic acid (n:2 FTUCA)	6:2 Fluorotelomer unsaturated	6:2 FTUA	70887-88-6
	8:2 Fluorotelomer unsaturated carboxylic acid	8:2 FTUA	70887-84-2
	10:2 Fluorotelomer unsaturated carboxylic acid	10:2 FTUA	70887-94-4
Fluorotelomer carboxylic acid (n:3 FTCA)	3:3 Fluorotelomer carboxylic acid	3:3 FTCA	356-27-4
	5:3 Fluorotelomer carboxylic acid	5:3 FTCA	914637-49-3
	7:3 Fluorotelomer carboxylic acid	7:3 FTCA	812-70-4
Fluorotelomer sulfonic acid (FTSA)	4:2 Fluorotelomer sulfonic acid	4:2 FTS	757124-72-4
	6:2 Fluorotelomer sulfonic acid	6:2 FTS	27619-97-2
	8:2 Fluorotelomer sulfonic acid	8:2 FTS	39108-34-4
Perfluoroether carboxylic acid (PFCEA)	ADONA	ADONA	958445-44-8
	hexafluoropropylene oxide dimer acid	Gen-X	62037-80-3
Perfluoroalkylether sulfonic acid (PFESA)	6:2 Chlorinated perfluoroether sulfonic acid	F53B (Major)	73606-19-6
	8:2 Chlorinated perfluoroether sulfonic acid	F53B (Minor)	83329-89-9

표준편차가 20% 이하 이어야 한다. 또한 검정곡선 각 농도의 정확도는 $\pm 20\%$ (80~120%) 이내에 있어야 한다. 허용범위를 벗어나면 검정곡선을 다시 작성하였다. 본 연구에서는 정확도(Accuracy) 및 정밀도(Precision) 확인을 위하여 정량한계(Limit of quantification, LOQ)의 1배~10배의 농도로 표준물질을 첨가한 시료 3개 이상을 분석하

였으며, 방법검출한계(Method detection limit, MDL) 및 LOQ의 경우 목표 LOQ 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 분석하여 결과 값들의 표준편차를 이용해 산출하였다(MDL = 표준편차 \times 3.14; LOQ = 표준편차 \times 10). 또한 추출 전 정제용 내부표준물질을 시료에 주입하고 최종 기기분석 전 실린지 첨가용 내부표준물질을

Table 2. Liquid chromatography (LC) profile for PFAS simultaneous analysis

Item	Conditions																				
column	ZORBAX Eclipse XDB-C18 (4.6 mm × 150 mm, particle size 3.5 μm)																				
Mobile phase	A: 20 mM Ammonium Acetate in Water B: 100% MeOH																				
Gradient	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Time (min)</th> <th>0</th> <th>2</th> <th>5</th> <th>5.50</th> <th>10</th> <th>10.10</th> <th>16</th> <th>17</th> <th>18</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Solvent B (%)</td> <td>10</td> <td>50</td> <td>50</td> <td>80</td> <td>80</td> <td>95</td> <td>95</td> <td>100</td> <td>10</td> </tr> </tbody> </table>	Time (min)	0	2	5	5.50	10	10.10	16	17	18	Solvent B (%)	10	50	50	80	80	95	95	100	10
Time (min)	0	2	5	5.50	10	10.10	16	17	18												
Solvent B (%)	10	50	50	80	80	95	95	100	10												
Column temp	35°C																				
Ionization mode	ESI negative mode																				
Scan type	MRM (multiple reaction monitoring)																				
Gas temp	300°C																				
Source Gas flow	9 L/min																				
Nebulizer	45 psi																				
Capillary voltage	3500 V																				

을 주입하여 공정시험기준의 정도보증/정도관리 방법에 따라 정제용 내부표준물질의 양을 계산하여 회수율로 산정하였다.²⁰⁾

2.5. 실제 시료 적용 방법

본 연구에서 확인된 전처리법의 실제시료에 적용 가능성을 확인하기 위해 낙동강 유역의 정수처리장에서 채취된 원·정수 시료와 퇴적물 시료 분석에 적용해보았다. 원·정수 시료는 유리섬유여과지(GF/F, 0.45 μm, Ø47 mm, Whatman, Maidstone, UK)로 여과한 후 500 mL를 PP 병에 담아 분석하였다. 퇴적물 시료는 동결건조 하여 5 g을 50 mL PP 튜브에 취하여 분석하였다. 정제 및 추출 과정을 거친 후 작성한 검정곡선을 통해 PFAS를 정량하였으며, 시료 농도계산시 LOQ 미만의 경우 모두 불검출(Not detected: ND) 처리하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기존 분석법 적용 결과

3.1.1. 수질 시료

기존 분석법(잔류성유기오염물질공정시험기준, ES 10363.1a)의 적용 가능성을 확인하기 위해 초순수 500 mL에 37종의 표준물질(10 ng)과 9종의 정제용 내부표준물질(5 ng)을 주입하여 3회 반복 실험한 후 기기분석 직전 실린지 첨가용 내부표준물질(5 ng)을 주입하여 정확도 및 정밀도 그리고 회수율을 정도관리 방법에 따라 산출하였다. 5개 이상의 표준용액으로 작성한 검정곡선의 결정계수(R^2)는 모두 목표

정도관리 기준인 0.98 이상을 만족하였다. 기존분석법 적용 결과 회수되지 않은 PFOcDA 및 PFHxDA를 제외한 대상물질은 PFCAs 및 PFSAs류의 기존 PFAS의 경우 정확도 71.4~109%로 나타났으며, 전구체 및 대체제의 경우 수(R^2)는 모두 목표 정도관리기준인 0.98 이상을 만족하였고 정확도는 50.7~118%로 양호하게 나타났으며, 정밀도는 모두 10% 이내였다. US EPA Method 537.1 (2020)에서는 대체제 4종 및 전구체 2종을 포함한 총 18종 PFAS의 먹는물에 대한 분석법과 이에 대한 정확도 및 정밀도를 각각 88.5~111%, 0.9~8.8%로 제시하고 있다.¹⁸⁾ 동일한 분석항목에 한에 이를 본 연구의 정확도 및 정밀도와 비교하였을 때, 정확도는 US EPA Method 537.1 (2020)에서의 비슷한 수준이며, 정밀도의 경우 더 낮은 것으로 나타났다. 또한 정제용 내부표준물질 9종 회수율은 68.5~111%로 나타났으며 국내 공정시험기준에서 제시한 회수율 30~130%를 모두 만족하는 것으로 확인되었다 (Table 4). 따라서 수질 시료에서의 37종 PFAS의 분석을 위하여 기존 분석법의 적용이 가능할 것으로 보인다.

3.1.2. 퇴적물 시료

기존분석법(잔류성유기오염물질공정시험기준, ES 10423.1a)의 적용 가능성을 확인하기 위해 Sea sand 1 g에 37종 표준물질(0.4~0.8 ng/g)을 첨가하였으며, 수질 시료와 동일하게 정제용 내부표준물질(5 ng)과 실린지 첨가용 내부표준물질(5 ng)을 주입하여 정확도 및 정밀도 그리고 회수율을 정도관리 방법에 따라 산출하였다. 5개 이상의 표준용액으로 작성한 검정곡선의 결정계수(R^2)는 모두 목표 정도관리 기준인 0.98 이상을 만족하였다. 기존분석법 적용 결과 회수되지 않은 PFOcDA 및 PFHxDA를 제외한 대상물질은 PFCAs 및 PFSAs류의 기존 PFAS의 경우 정확도 71.4~109%로 나타났으며, 전구체 및 대체제의 경우

Table 3. Tandem mass spectrometry ionization condition and quantification for PFAS simultaneous analysis

Category	Compound	RT ¹ (min)	Prec (m/z)	Prod (m/z)	FE ² (V)	CE ³ (eV)	ISTD	RSTD
PFCAs	PFBA	5.126	213	169 (213)	55	3/1	MPFOA	M8PFOA
	PFPeA	7.535	263	219 (263)	60	2/2	MPFOA	
	PFHxA	8.005	313	269 (119)	65	3/10	MPFOA	
	PFHpA	8.189	363	319 (169)	70	2/13	MPFOA	
	PFOA	8.451	413	368.9 (169)	75	4/9	MPFOA	
	PFNA	8.828	463	419 (219)	80	4/6	MPFNA	
	PFDA	9.399	513	469 (219)	85	4/14	MPFDA,MPFOA	
	PFUnDA	10.239	563	518.8(269)	77	4/15	MPFUnDA	
PFCAs	PFDoDA	11.520	613	569(319)	90	1/14	MPFDoDA	
	PFTrDA	12.554	663	619(219)	90	6/9	MPFDoDA	
	PFTeDA	12.616	713	669(419)	100	11/20	MPFDoDA	
	PFOcDA	12.924	912.8	912.8 (868.8)	98	1/14	MPFDoDA	
	PFHxDA	12.739	812.7	812.7 (769.4)	84	1/13	MPFDoDA	
PFSA	PFBS	7.727	299	80 (99)	120	28/28	MPFOS	
	PFPeS	7.997	349	80 (99)	150	30/30	MPFOS	
	PFHxS	8.166	399	80 (99)	114	40/38	MPFOS	
	PFHpS	8.404	449	80 (98.7)	140	40/40	MPFHxS	
	PFOS	8.766	499	80 (99.1)	131	50/49	MPFHxS	
	PFNS	9.298	549	99 (80)	180	48/56	MPFHxS	
	PFDS	10.100	599	99 (80)	180	73/71	MPFHxS	
Precursors	MeFOSAA	9.884	570	419.1 (168.9)	152	16/20	MPFUnDA	M8PFOA
	EtFOSAA	10.416	584	419 (525.6)	114	18/12	MPFUnDA	
	8:2 FTUA	9.068	457	393 (343)	95	4/39	MFOUEA	
	6:2 FTUA	8.314	357	293 (243)	82	3/33	MFHUEA	
	10:2 FTUA	10.921	557.1	493.1 (243.1)	115	9/41	MFOUEA	
	3:3 FTCA	7.636	241.1	2 (35)	117	2/35	MFHUEA	
	5:3 FTCA	8.362	341	217 (163)	88	17/20	MFHUEA	
	7:3 FTCA	9.220	441	336 (317)	106	10/12	MFOUEA	
	4:2 FTS	7.990	327	307 (80)	120	20/30	MPFHxS	
	6:2 FTS	8.466	427	407 (80)	130	20/42	MPFOS	
	8:2 FTS	9.460	527	507 (527)	165	26/30	MPFOS	
	FOSA	11.299	498	78 (498)	160	30/6	MPFOS	
	FOSAA	9.444	556	498 (78)	87	31/46	MPFUnDA	
Alternatives	ADONA	8.197	377	250.9 (85)	80	4/35	MPFOA	
	F53B (Major)	8.997	531	474.2 (350.8)	145	16/24	MPFOS	
	F53B (Minor)	10.640	631.1	451.1 (83.1)	142	30/33	MPFOS	
	Gen-X	8.051	329	285 (185)	60	1/8	MPFOA	

¹Retention time of this study; ²Fragment energy; ³Collision energy

각각 63.3~119%, 101~104%로 양호하게 나타났다. 정밀도는 PFTeDA (20.4%), MeFOSAA (10.8%), EtFOSAA (10.6%), 7:3 FTCA (12.8%), FOSAA (13.3%)를 제외하고 모두 10% 이내였다(Table 4). 또한 4회 반복하여 얻

은 정제용 내부표준물질 9종의 회수율은 평균 72.8~94.6%로 국내공정시험기준에서 제시하고 있는 회수율 범위 30~130%를 만족하는 범위였다. 회수되지 않은 PFOcDA와 PFHxDA는 Long-Chain PFAS이며, 고체 매트릭스에 강

Table 4. Accuracy and precision for PFAS in drinking water and sediment using Korean POPs standard method, (NA, Not available)

Compound	DI-Water (<i>n</i> = 3)		Sea sand (<i>n</i> = 4)		
	Korean POPs standard method (ES 10363.1a)		Korean POPs standard method (ES 10423.1a)		
	Accuracy (%)	Precision (%)	Accuracy (%)	Precision (%)	
PFCAs	PFBA	50.7	0.1	102	1.5
	PFPeA	93.0	0.1	102	3.6
	PFHxA	104	0.1	97.9	1.5
	PFHpA	104.6	0.01	101	2.4
	PFOA	101.4	0.1	100	1.8
	PFNA	99.1	0.05	100	0.9
	PFDA	96.2	0.08	109	1.1
	PFUnDA	99.8	0.2	101	1.1
	PFDODA	100	0.1	103	3.9
	PFTTrDA	113	0.02	103	2.8
	PFTeDA	107	0.04	71.4	20.4
	PFCAs	PFHxDA	87.0	2.0	NA
PFOcDA		118	4.6	NA	NA
PFSAs	PFBS	100	0.1	107	4.6
	PFPeS	106	0.02	104	0.7
	PFHxS	101	0.2	107	1.4
	PFHpS	97.7	0.1	99.4	1.1
	PFOS	83.7	0.2	98.9	1.8
	PFNS	110	5.0	103	0.8
	PFDS	81.5	0.07	97.2	3.0
Precursors	MeFOSAA	100	4.5	83.8	10.8
	EtFOSAA	102	8.5	77.9	10.6
	8:2 FTUA	106	5.3	102	2.1
	6:2 FTUA	108	2.3	101	2.2
	10:2 FTUA	91.0	4.5	78.0	36
	3:3 FTCA	103	2.9	99.3	2.4
	5:3 FTCA	86.0	6.1	96.5	2.4
	7:3 FTCA	85.8	3.7	94.9	12.8
	4:2 FTS	101	1.9	117	0.4
	6:2 FTS	96.0	3.1	119	3.6
	8:2 FTS	92.0	4.2	118	2.7
	FOSA	63.0	1.1	90.8	6.2
FOSAA	106	5.3	63.3	13.3	
Alternatives	ADONA	101	2.6	102	2.8
	F53B (Major)	100	4.5	103	2.0
	F53B (Minor)	102	8.5	101	1.8
	Gen-X	102	8.3	104	2.1

하게 흡착되는 높은 소수성화합물이다.²²⁾ 이러한 특성에 의해 Long-Chain PFAS는 침전물에 강하게 흡착되는 경향이 있다. 퇴적물 및 토양에서의 PFAS 최근 분석 방법은 대부분 USE와 WAX 카트리지를 이용한 SPE를 함께

사용하고 있으며, ENVI-Carb (C18) 카트리지는 정제과정으로 사용된다(Table 5). 추출 용매는 일반적으로 메탄올(Methanol, MeOH) 또는 아세톤나이트릴(Acetonitrile, ACN)에 수산화나트륨(Sodium hydroxide, NaOH) 또는

수산화암모늄(Ammonium hydroxide, NH₄OH)을 첨가하여 추출 용매로 사용하고 있으며, MeOH은 ACN 보다 토양에서의 PFAS 추출효율이 높은 것으로 나타났다.²³⁾ 또한 대부분 MeOH를 이용하여 USE방법으로 추출한 다음 WAX카트리지를 이용한 SPE에서는 0.1~1% NH₄OH가 함유된 메탄올을 이용하여 추출하고 있다. 따라서 선행연

구를 고려하여 추출 및 정제 시 용매를 1% 암모니아수가 함유된 메탄올로 수정하여 테스트를 수행하였다.

3.2. 수정된 시험법

위에 서술한 바와 같이 퇴적물 시료에 대한 기존 분석법(잔류성유기오염물질 공정 시험법, ES 10423.1a)을 적

Table 5. Overview of analytical method for PFAS analysis in sediment

Analyte	Pretreatment method	Detection	Calculation	Detection limits (MDL, LOQ) (Unite: ng/g. dw)	Internal recovery ranges	Reference
PFTrEA, PFTrIA, PFDoDA, PFUnDA, PFDA, PFOS, PFNA, PFecHS, PFOA, PFHxS, PFOA, PFHxS, PFHpA, PFHxA, PFBS, PFPeA, PFBA, 6:2 FTCA, 8:2 FTCA, 10:2 FTCA, 8:2 FTUA, FhpPa, 6:2 FTUA	Quick extraction 50% water/50% MeOH with 0.1% acetic acid (pH ~9-10 adjusted with ~20 uL ammonium hydroxide) +Tumble (1 hr) +Polypropylene filter with Acetic acid (~50 uL, adjust the pH ~3-4)	LC-MS/MS	Standard deviation	0.0024~0.26	74.34~93.46% (Sand)	ASTM D7968-17a ¹⁹⁾
PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTrDA, PFTeDA, PFHxDA, PFOcDA, PFBS, PFHxS, PFOS, PFDS, Gen-X, F53B(Major)	Ultrasonic extraction (USE) With Methanol (MeOH)+ diluted with water and SPE (WAX extraction) with 0.5%NH4OH in MeOH	LC-20AD(HPLC)	S/N ratio	MDL:0.0026~0.0093 LOQ:0.0064~0.0275	-	Gao et al., 2020 (China) ²⁴⁾
PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTrDA, PFTeDA, PFHxDA, PFOcDA, PFBS, PFHxS, PFOS, Gen-X, F53B (Major, Minor)	Ultrasonic extraction (USE) With MeOH+diluted with water and SPE (WAX extraction) with 0.1%NH4OH in MeOH and MeOH	LC-MS/MS	S/N ratio	MDL:0.004~0.178	62.4~140.2%	Liu et al., 2020 (China) ²⁵⁾
PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTrDA, PFTeDA, PFHxDA, PFOcDA, PFBS, PFHxS, PFHpS, PFOS, PFDS, FOSA, MeFOSAA, EtFOSAA	Ultrasonic extraction (USE) With MeOH+ diluted with water SPE (WAX) with 1%NH4OH in MeOH and MeOH	LC-MS/MS	Standard deviation	MDL:0.001~0.156	89~109%	Lee et al., 2020 (South Korea) ²⁶⁾
PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTrDA, PFTeDA, PFTeDA, PFBS, PFOS, PFDS	Ultrasonic extraction (USE) With MeOH+ diluted with water SPE (WAX extraction) with 0.1%NH4OH in MeOH and MeOH +ENVI-Carb (clean up) with MeOH	LC-ESI-MS/MS	S/N ratio	MDL: 0.001~0.002 LOQ:0.002~0.004	63~84%	Wang et al., 2022 (China) ²⁷⁾

Table 5. Continued.

PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTrDA, PFTeDA, PFHxDA, PFBS, PBPeS, PFHxS, PFHpS, PFOS, PFNS, PFDS, 4:2 FTS, 6:2 FTS, 8:2 FTS, 10:2 FTS, FOSA, Gen-X, F53B (Major, Minor)	Ultrasonic extraction (USE) With MeOH + ENVI-Carb (cleanup) with MeOH	LC-ESI- MS(UHPLC)	S/N ratio	MDL:0.002~0.042 LOQ:0.006~0.1	70~118.6%	Meng et al., 2021 (China) ²⁸⁾
---	--	----------------------	-----------	----------------------------------	-----------	--

용하였을 때 Long-chain PFAS (PFHxDA, PFOcDA)이 회수되지 않아 추출 용매를 국내의 문헌을 참고하여 1% 암모니아수가 함유된 메탄올로 변경하였다. 수정된 전처리법에 대한 정확도 및 정밀도 확인을 위해 표준물질 (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFUnDA, PFDoDA, PFPeS, PFHxS, PFHpS, PFOS, PFDS, F53B (Major), ADONA, Gen-X)이 주입된 인증 표준물질(Certified reference material, CRM (ERA #604))과 개별표준물질(PFDA, PFTrDA, PFTeDA, PFHxDA,

PFOcDA, PFBS, PFNS, MeFOSAA, EtFOSAA, 8:2 FTUA, 6:2 FTUA, 10:2 FTUA, 3:3 FTCA, 5:3 FTCA, 7:3 FTCA, 4:2 FTS, 6:2 FTS, 8:2 FTS, FOSA, FOSAA, F53B (Minor))을 Sea sand 시료에 주입하여 (CRM; 21.7~80.0 ng/g, 이 외 물질; 0.5~3.2 ng/g) 4회 분석하였다. Table 6에 나타난 바와 같이 모든 물질의 정확도는 63.1~129%로 양호한 결과를 보였으며 정밀도는 PFBA (11.7%), PFOcDA (10.7%), 3:3 FTCA (10.4%), 7:3 FTCA (11.5%)를 제외한 모든 물질이 10% 이내로 산출되었다.

Table 6. Accuracy and precision for PFAS in sediment using modified Korean POPs standard method.

Compound	Sea sand (n = 4)		
	modified Korean POPs standard method		
	Accuracy (%)	Precision (%)	
PFCAs	PFBA	129	11.7
	PFPeA	110	4.5
	PFHxA	96.0	4.0
	PFHpA	102	1.6
	PFOA	102	3.6
	PFNA	109	1.8
	PFDA	110	1.6
	PFUnDA	99.8	2.8
	PFDoDA	95.3	4.3
	PFTrDA	97.8	0.6
	PFTeDA	93.9	2.0
	PFHxDA	81.0	1.6
	PFOcDA	65.2	10.7
PFSAAs	PFBS	103	1.1
	PFPeS	118	6.5
	PFHxS	101	3.1
	PFHpS	99.6	3.6
	PFOS	118	4.1
	PFNS	98.3	2.0
PFDS	93.8	5.5	

Table 6. Continued.

Precursors	MeFOSAA	112	1.7
	EtFOSAA	113	0.7
	8:2 FTUA	78.5	7.8
	6:2 FTUA	71.9	2.2
	10:2 FTUA	89.3	4.7
	3:3 FTCA	69.6	10.4
	5:3 FTCA	69.5	8.6
	7:3 FTCA	63.1	11.5
	4:2 FTS	93.5	0.9
	6:2 FTS	96.1	3.5
	8:2 FTS	96.6	2.7
	FOSA	89.8	7.0
	FOSAA	65.1	5.9
	Alternatives	ADONA	101
F53B (Major)		99.5	5.4
F53B (Minor)		104	1.1
Gen-X		71.9	1.4

정제용 내부표준물질 9종의 회수율은 67.6~90.9%로 나타나 잔류성유기오염물질공정시험법에서 제시한 회수율 범위를 만족하였다. 따라서 수정된 방법이 퇴적물 시료에서의 37종 PFAS 분석법으로 적절한 것을 확인하였으며 최종 전처리법을 수질 시료의 분석법과 함께 Fig. 1에 나

타내었다.

본 연구에서 확인된 최종 전처리방법의 유효성 평가를 위해 수질 시료의 경우 표준물질을 주입한 초순수 시료 (10 ng/L) 7개를 준비하여 확인된 기존 분석방법에 의하여 측정된 결과로부터 MDL (0.12~1.36 ng/L) 및 LOQ

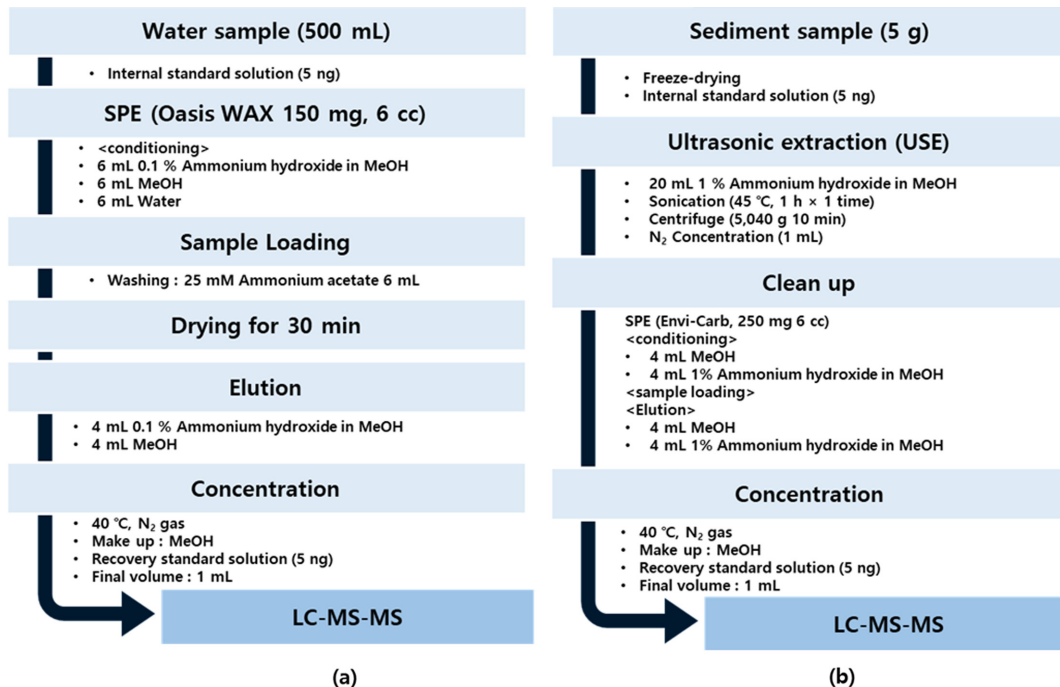


Fig. 1. Modified pretreatment method for PFAS (a) water (b) sediment.

Table 7. Method detection limits (MDLs) and limits of quantification (LOQs) for PFAS in D.I water samples and sea sand samples in modified Korean POPs standard method

	D.I water (ng/L)				Sea sand (ng/g)					
	MDL	LOQ	MDL	LOQ	MDL	LOQ	MDL	LOQ		
	PFBA	0.43	1.38	0.04	0.13	MeFOSAA	0.71	2.25	0.04	0.11
	PFPeA	0.38	1.20	0.06	0.19	Precursor EtFOSAA	1.36	4.35	0.04	0.13
	PFHxA	0.38	1.22	0.07	0.23	6:2 FTUA	0.39	1.25	0.12	0.38
	PFHpA	0.12	0.40	0.07	0.21	8:2 FTUA	0.89	2.82	0.03	0.10
	PFOA	0.52	1.62	0.05	0.17	10:2 FTUA	0.64	2.04	0.07	0.23
	PFNA	0.40	1.27	0.04	0.14	3:3 FTCA	0.93	2.96	0.42	1.33
PFCAs	PFDA	0.40	1.28	0.05	0.16	5:3 FTCA	0.83	2.64	0.13	0.41
	PFUnDA	0.40	1.27	0.05	0.16	7:3 FTCA	0.50	1.59	0.11	0.35
	PFDODA	0.40	1.28	0.04	0.13	4:2 FTS	0.61	1.94	0.35	1.11
	PFTTrDA	0.33	1.05	0.04	0.11	6:2 FTS	0.95	3.02	1.24	3.96
	PFTeDA	0.15	0.48	0.06	0.18	8:2 FTS	1.20	3.81	1.94	6.18
	PFHxDA	0.17	0.54	0.03	0.10	FOSA	0.69	2.19	0.04	0.13
	PFOcDA	0.21	0.67	0.04	0.11	FOSAA	1.34	4.25	0.08	0.24
	PFBS	0.63	2.01	0.04	0.12	ADONA	0.98	3.27	0.04	0.12
PFSAs	PFPeS	0.46	1.47	0.07	0.23	Alternative F53B (Major)	0.69	2.29	0.03	0.11
	PFHxS	0.48	1.53	0.05	0.14	F53B (Minor)	0.40	1.27	0.03	0.11
	PFHpS	0.51	1.62	0.07	0.23	Gen-X	1.18	3.94	0.04	0.12
	PFOS	0.54	1.71	0.05	0.15					
	PFNS	0.39	1.25	0.06	0.20					
	PFDS	0.46	1.47	0.05	0.15					

(0.40~4.35 ng/L)를 산출하여 그 결과를 Table 7에 나타냈다. 본 실험에서 얻은 검출한계는 기존의 Coggan, (2019)에 의한 결과(0.28~4.0 ng/L)와 유사하거나 낮은 수준이었으며,¹¹⁾ US EPA Method 533 (2019)의 MDL (1.40~9.11 ng/L)²⁹⁾과 US EPA Method 537.1 (2020)의 MDL (0.55~6.30 ng/L)보다 낮은 수준이었다.¹⁸⁾ 퇴적물 시료의 경우 표준물질을 주입한 Sea sand 시료(0.4~0.8 ng/g) 7개를 준비하여 확인된 최종 분석방법에 의하여 측정된 결과로부터 MDL (0.03~1.94 ng/g) 및 LOQ (0.10~6.18 ng/g)를 산출하였다. 본 결과는 선행연구와 비교하였을 때 중국에서 보고한 MDL (0.0020~0.042 ng/g)²⁸⁾과 유사하거나 높은 수준이었으나 국내 해안 퇴적물 대상으로 실시한 연구의 MDL (0.0010~0.16 ng/g)²⁶⁾과는 비슷한 수준

이었다. 또한 ASTM D7968-17a에 제시된 MDL (0.0024~0.26 ng/g)¹⁹⁾ 보다 비슷하거나 낮은 수준이었다. 따라서 수정된 전처리 방법은 37종 PFAS의 퇴적물 시료 모니터링에 적용 가능할 것으로 기대된다.

3.3. 실제 시료에 적용

본 연구에서 확인한 최종 전처리법(Fig. 1)을 낙동강 유역의 정수처리장에서 채취된 원·정수 시료와 퇴적물 시료 분석에 적용해보았다. 분석 결과 검정곡선 농도 범위를 초과한 물질의 경우 해당 물질의 농도 수준에 따라 검정곡선 범위에 포함되도록 시료 양을 조절하여 재분석하였다. 분석 결과 원·정수에서 각각 PFCAs 및 PFSAs가 ND~3.29 ng/L, ND~3.36 ng/L로 검출되었으며, 전구체와

대체제는 모두 불검출 되었다. 이 결과는 호주 정수(0.73~4.3 ng/L)와 비슷한 농도 수준이었으며,¹¹⁾ 남미 콜롬비아 원수(0.06~0.52 µg/L)³⁰⁾보다는 낮은 농도 수준이었다. 퇴적물 시료의 경우 모든 분석대상 물질이 검출되지 않았다. 실제시료 분석에서의 내부표준물질 회수율은 원수에서 평균 54.3~109%, 정수에서 54.6~110%, 퇴적물 시료에서 60.4~90.9%로 잔류성유기오염물질공정시험기준(ES 110363.1a, ES 110426.1a)에서 제시한 회수율 범위 30~130%를 만족하였다.²⁰⁾

4. 결 론

본 연구에서 수질 시료와 퇴적물시료의 PFAS를 분석하기 위하여, 기존의 잔류성유기오염물질공정시험기준의 분석법을 우선 적용하여 분석가능성을 확인하였으며, 적용되지 않는 물질들은 기존 문헌들을 참고하여 추출 조건을 수정한 후 각 분석방법에 대한 검증을 실시하였다. 그 결과 수질 시료의 경우 기존 분석법(잔류성유기오염물질공정시험기준, ES 10363.1a)을 적용하였을 때 총 37종 PFAS의 동시 분석이 가능한 것으로 확인되었다. 퇴적물 시료의 경우 기존 분석법(잔류성유기오염물질공정시험기준, ES 10423.1a)의 경우 2종 (PFHxDA, PFOcDA)이 회수되지 않아 기존 분석법의 추출 및 정제 용매 조건을 수정하여 적용한 결과 모든 물질에서 회수율 범위 30~130%를 만족하였다. 또한 최종적으로 확인된 분석방법(Fig. 1)을 사용하여 수질 및 퇴적물 시료 각각 방법검출한계(0.12~1.36 ng/L, 0.03~1.94 ng/g)를 확인하였으며, 실제 수질 및 퇴적물 시료에서 PFAS를 분석하여 실제 시료에서의 적용 가능성과 농도 수준을 확인하였다. 따라서, 본 연구 결과는 향후 수질 및 퇴적물 시료에 대한 37종 PFAS의 모니터링 등의 관련 연구 분야에 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. Organization for Economic Co-operation and Development, "OECD Environment, Health and Safety Publications Series on Risk Management", **2018**, No. 39,

21-24.

2. J. Alexander, G. A. Auðunsson, D. Benford, A. Cockburn, J.-P. Cravedi, E. Dogliotti, A. D. Domenico, M. L. Fernández-Cruz, J. Fink-Gremmels, P. Fürst, C. Galli, P. Grandjean, J. Gzyl, G. Heinemeyer, N. Johansson, A. Mutti, J. Schlatter, R. van Leeuwen, C. van Peteghem, and P. Verger, "Perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food chain", *European Food Safety Authority*, **2018**, 6(7), 1-131.
3. European Environment Agency, "Emerging chemical risks in Europe 'PFAS'", **2019**, 6-8.
4. 식품의약품안전평가원, "과불화옥탄산 및 과불화술폰산 위해평가보고서", **2015**, 10-11.
5. 환경부, <http://www.me.go.kr>, 2022년 6월.
6. United States Environmental Protection Agency, "Drinking Water Health Advisories for PFAS Fact Sheet for Communities (PFOA, PFOS, GenX Chemicals and PFBS)", **2022**, 3.
7. D. M. Kempisty, Y. Xing, and L. Racz "Perfluoroalkyl Substances in the Environment", **2018**, 1nd Edition, 520, Boca Raton, US.
8. Lenka, S. P., Kah, M., and Padhye, L. P., "Occurrence and fate of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in urban waters of New Zealand", *Journal of Hazardous Materials*, **2022**, 428, 128257.
9. J. O'Connor, N. S. Bolan, M. Kumar, A. S. Nitai, M. B. Ahmed, S. S. Bolan, M. Vithanage, J. Rinklebe, R. Mukhopadhyay, P. Srivastava, B. Sarkar, A. Bhatnagar, H. Wang, K. H.M. Siddique, and M.B. Kirkham, "Distribution, transformation and remediation of poly- and per-fluoroalkyl substances (PFAS) in wastewater sources", *Process Safety and Environmental Protection*. **2022**, 164, 91-108.
10. 최은경, 나진성, 조영달, 송기봉, 이수영, 석광설, "과불화화합물의 규제 및 산업적 용도에 대한 화학구조적 고찰", *환경염색가공학회지*, **2016**, 28(3), 139-140.
11. T. L. Coggan, T. Anumol, J. Pyke, J. Shimeta, and B. O. Clarke. "A single analytical method for the determination of 53 legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in aqueous matrices", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2019**, 411, 3507-3520.
12. P. B. Medina, S. Cotty, K. Kim, J. Elbert, and X. Su, "Emerging investigator series: electrochemically-mediated remediation of GenX using redox-copolymers", *Environmental Science: Water Research & Technology*, **2021**, 7(12), 2231-224.
13. F. Li, J. Duan, S. Tian, H. Ji, Y. Zhu, Z. Wei, and D. Zhao, "Short-chain per- and polyfluoroalkyl substances

- in aquatic systems: Occurrence, impacts and treatment”, *Chemical Engineering Journal*, **2020**, 380, 122506.
14. S. Zhang, K. Chen, W. Li, Y. Chai, J. Zhu, B. Chu, N. Li, J. Yan, S. Zhang, and Y. Yang, “Varied thyroid disrupting effects of perfluorooctanoic acid (PFOA) and its novel alternatives hexafluoropropylene-oxide-dimer-acid (GenX) and ammonium 4,8-dioxa-3H-perfluorooxonanoate (ADONA) in vitro”, *Environment International*, **2021**, 156, 106745.
 15. M. Sun, E. Arevalo, M. Strynar, A. Lindstrom, M. Richardson, B. Kearns, A. Pickett, C. Smith, and D. R. U. Knappe, “Legacy and Emerging Perfluoroalkyl Substances Are Important Drinking Water Contaminants in the Cape Fear River Watershed of North Carolina”, *Environmental Science & Technology Letters*, **2016**, 3(12), 415-419.
 16. H. Zhong, M. Zheng, Y. Liang, Y. Wang, W. Gao, Y. Wang, and G. Jiang, “Legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in sediments from the East China Sea and the Yellow Sea: Occurrence, source apportionment and environmental risk assessment”, *Chemosphere*, **2021**, 282, 131042.
 17. V. Boiteux, X. Dauchy, C. Bach, A. Colin, J. Hemard, V. Sagres, C. Rosin, and J.-F. Munoz, “Concentrations and patterns of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in a river and three drinking water treatment plants near and far from a major production source”, *Science of The Total Environment*, **2017**, 583, 393-400.
 18. United States Environmental Protection Agency, “Method 537.1 Determination of Selected Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS)”, **2020**, 50.
 19. ASTM International, “D7968 Standard Test Method for Determination of Polyfluorinated Compounds in Soil by Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS)”, **2017**.
 20. 국립환경과학원, “잔류성유기오염물질공정시험기준”, **2021**, 28.
 21. 국립환경과학원, “수질오염공정시험기준”, **2021**, 2.
 22. Y. Qi, S. Hu, S. Huo, B. Xi, J. Zhang, and X. Wang, “Spatial distribution and historical deposition behaviors of perfluoroalkyl substances (PFASs) in sediments of Lake Chaohu, a shallow eutrophic lake in eastern china”, *Ecological indicators*, **2015**, 57, 1-10.
 23. A. Ahmadireskety, B. F. D Silva, T. G. Townsend, R. A. Yost, H. M. Solo-Gabriele, and J. A. Bowden, “Evaluation of extraction workflows for quantitative analysis of per- and polyfluoroalkyl substances: A case study using soil adjacent to a landfill”, *Science of The Total Environment*, **2021**, 760, 143944.
 24. L. Gao, J. Liu, K. Bao, N. Chen, and B. Meng, “Multicompartment occurrence and partitioning of alternative and legacy per- and polyfluoroalkyl substances in an impacted river in China”, *Science of The Total Environment*, **2020**, 729, 138753.
 25. Y. Liu, T. Zhang, J. Li, N. Wu, W. Li, and Z. Niu, “Distribution, partitioning behavior and positive matrix factorization-based source analysis of legacy and emerging polyfluorinated alkyl substances in the dissolved phase, surface sediment and suspended particulate matter around coastal areas of Bohai Bay, China”, *Environmental Pollution*, **2019**, 246, 34-44.
 26. Y.-M. Lee, J.-Y. Lee, M.-K. Kim, H. Yang, J.-E. Lee, Y. Son, Y. Kho, K. Choi, and K.-D. Zoh, “Concentration and distribution of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the Asan Lake area of South Korea”, *Journal of Hazardous Materials*, **2020**, 381, 120909.
 27. S. Wang, Y. Cai, L. Ma, X. Lin, Q. Li, Y. Li, and X. Wang, “Perfluoroalkyl substances in water, sediment, and fish from a subtropical river of China”, *Chemosphere*, **2022**, 288, 132513.
 28. L. Meng, B. Song, H. Zhong, X. Ma, Y. Wang, D. Ma, Y. Lu, W. Gao, Y. Wang, and G. Jiang, “Legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the Bohai Sea and its inflow rivers”, *Environment International*, **2021**, 156, 106735.
 29. United States Environmental Protection Agency, “Method 533 Determination of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Drinking Water by Isotope Dilution Anion Exchange Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry”, **2019**.
 30. A. Ramirez-Canon, A. P. Becerra-Quiroz, and F. Herrera-Jacquelin, “Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS): First survey in water samples from the Bogotá River, Colombia”, *Environmental Advances*, **2022**, 8, 100223.