

연구논문

포항시 형산강 하천수 중 과불화화합물(PFASs)에 대한 인체 노출 및 건강 위해성 평가

서성희^{1,2†}

¹미시간 대학교 환경보건과학부

²포항공과대학교 환경공학부

Health risk of Human Exposure to Perfluorinated Compounds (PFASs) in Hyeongsan River, Pohang

Sung-Hee Seo^{1,2†}

¹Department of Environmental Health Sciences, School of Public Health, University of Michigan, Ann Arbor, MI, 48109, United States

²Division of Environmental Science and Engineering, Pohang University of Science and Technology (POSTECH), Pohang, 37673, Republic of Korea

Received August 2, 2022 / Revised August 24, 2022 / Accepted September 7, 2022

The aim of this study was to assess human health risks of exposure to perfluoroalkyl substances (PFASs) by ingestion of water from the Hyeongsan River in Pohang. Ingestion primarily acquired PFBS, PFNA, PFOS, and PFOA, but PFAAs rather than its precursors. Human exposure to PFASs was affected by the physicochemical properties of compounds, the emission sources, and the flow rate. The upstream and midstream waters were influenced by PFCAs due to the domestic sewage, whereas the downstream water contained high levels of PFBS and PFOS due to the presence of an industrial complex. Exposure levels decreased in the midstream; this result suggests a dilution effect due to the increasing flow rate. Exposure levels to PFBS were high exposure because they have a low octanol-water partition coefficient and high aqueous solubility. PFOS at the industrial complex exceeded the WHO allowable level; this result suggests that ingestion may cause non-carcinogenic toxicity. To our knowledge, this is the first assessment of the risk of PFAS ingestion in Pohang. The result will provide a useful reference for future regulations and policies to manage PFAS sources, purify river water, and prevent human exposure.

Key words: PFAS, Surface water, Ingestion exposure, Industrial complex, Pohang

1. 서 론

Perfluoroalkyl Substances(PFASs)은 열과 화학적 안정성 및 계면 활성을 가진 합성 화학물질로, 식품 포장지, 섬유, 종이 제품, 불지 않는 조리기구의 코팅제 뿐만 아니라 소방용품 등에도 널리 사용되고 있다.¹⁾ 환경 중으로 배출된 PFASs는 장기간 지속성, 낮은 생분해성, 높은 생물 축적성으로 인해 환경뿐만 아니라 인체 내에서 안정하게 잔류한다.²⁻⁴⁾ 이들의 독성과 인체 위해성이 밝혀짐에 따라 perfluorooctane sulfonic acid(PFOS)와 그 염

그리고 perfluorooctane sulfonylfluoride(PFOSF)는 2009년 스톡홀름컨벤션에 Annex B로서 잔류성유기오염물질(POPs)로 등록되었고, perfluorooctanoic acid(PFOA)와 그 염 그리고 관련 화학물질은 2019년에 Annex A로 지정되었다.⁵⁾ 또한 perfluorohexane sulfonic acid(PFHxS)와 그 염 그리고 관련 물질도 스톡홀름협약에 등재 예정이다.⁵⁾ 미국과 유럽에서는 해당 물질에 대한 규제를 강화하고 있으며, 섭취 권고 수준을 설정하여 관리하고 있다.⁶⁾ 우리나라에서는 PFASs가 환경뿐만 아니라 인체에서 고농도로 검출됨에 따라 2018년 환경부에서 PFOS,

[†]To whom correspondence should be addressed.

PFOA, PFHxS를 수돗물 수질감시항목으로 지정하여 관리하고 있다 (<https://www.me.go.kr/>). 그러나 PFAS에 대한 규제를 단계적으로 강화하고 있는 미국과 유럽국가들에 비해 PFASs 사용 및 생산에 대한 관리 및 규제가 상대적으로 약하다.

PFASs는 소수성의 탄소 사슬과 친수성의 작용기에 의해 친유성과 친수성을 동시에 가지며, 휘발성이 높은 다른 POPs과 달리 주로 수계에서 거동 및 잔류, 분포한다.^{1,7,8)} PFASs는 수계에서 강한 산성을 띠며, 이는 대부분이 환경 중에서 이온의 형태로 존재함을 나타낸다.¹⁾ PFOA와 PFOS는 다양한 공급원이 있으며, 많은 전구체 화합물의 궁극적인 분해산물이기 때문에 환경뿐만 아니라 인체 내에서도 주요하게 검출되는 물질들이다.⁹⁾ 수많은 PFASs가 하천수, 폐수, 토양, 퇴적물을 포함한 다양한 환경 매체에서 검출되고 있으며, 폐수처리 시설은 대부분의 PFASs를 완전히 제거하지 못하고 하천으로 방류하는 것으로 나타났다.⁸⁾ 대부분의 PFASs는 화학적 및 생물학적 산화에 내성이 있으며, 활성탄 및 음이온 교환도 PFASs를 제거하는데 효과적이지 않다.¹⁰⁾ 따라서 하천수 내 PFASs의 규제 및 관리, 통제에 대한 우려가 높아지고 있다.

PFASs는 주로 수계로 배출되고 분포 및 거동하기 때문에,⁸⁾ 수계를 통한 인체 노출과 위해성 평가는 매우 중요하다. 형산강 상류에 위치한 경주시 건천, 안강, 강동지역은 상수원 보호구역으로 지정되어 국가적으로 관리하고 있으며, 하루 24,8700 m³의 물이 약 75만명의 포항시와 경주 시민들의 식수로 이용되고 있다. 또한 하류 지점

에는 세계 최대 철강 산업단지뿐만 아니라 화학, 전자, 제지 산업단지가 조성되어 있다. PFASs는 금속 및 제지 등의 코팅제로 사용되고 있으며,¹⁾ 우리의 이전 연구에서 이들 산업단지가 PFASs의 주요한 배출원임이 확인되었다.⁸⁾ 생활, 농업, 축산, 공업용뿐만 아니라 식수로 이용되고 있는 형산강 물은 경주와 포항 시민들의 건강에 직접적인 영향을 미칠 수 있음에도 불구하고 형산강 물에 대한 인체 노출 및 위해성 평가는 이전에 보고된 적이 없다.

따라서 본 연구는 포항시 형산강 하천수에서 국내의 사용율이 높고, 환경과 인체 위해성이 의심되는 19종의 PFASs에 대한 인체 노출 및 위해성 평가를 수행했으며, 농업, 주거, 산업단지에서의 하천수에 의한 인체 노출 특성을 파악하고자 하였다. 이를 통해 경주 및 포항시 수계 내 PFASs 오염실태 및 인체 노출량과 건강 영향을 확인했으며, 수계에서의 PFASs 관리 방안을 마련하기 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료 채취 지점 및 방법

형산강은 길이 63.3 km, 면적 1,133 km²으로 경주와 포항을 가로지른다. 하천수는 2014년 10월 28~30일 동안 비가 오지 않는 맑은 날에 수집되었으며, 시료 채취 지점은 Fig. 1에 나타났다. 형산강 주변 특징에 따라 상류(site 1, 2, 3), 중류(site 4, 5, 6, 7), 하류(site 8, 9, 10, 11)로 구분하였으며, 각각 농지 및 축사, 주거단지, 산업단지가

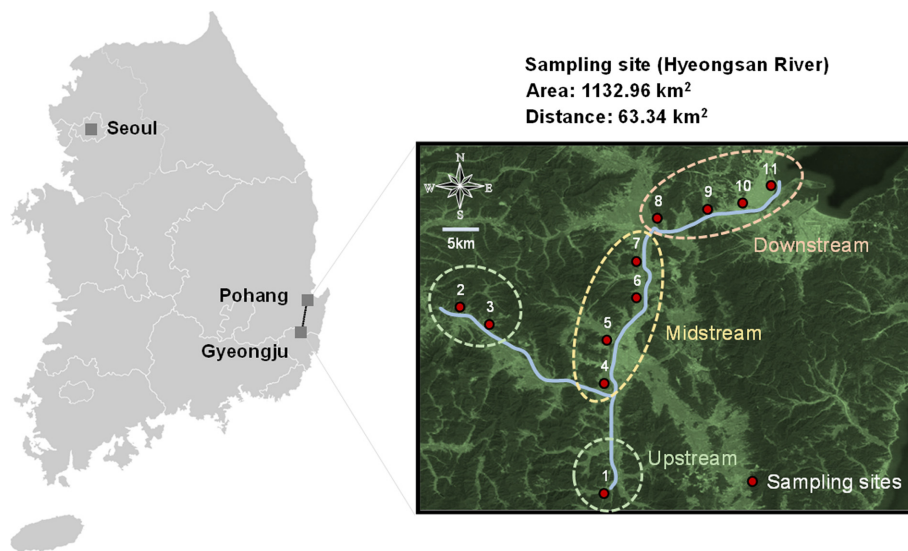


Fig. 1. Location of sampling sites.

위치해 있었다. 하류에는 세계 최대 철강 산업단지와 제지, 화학, 전자 산업 단지가 위치해 있었다. 하천수 수집 및 분석 방법은 잔류성유기오염물질 공정시험기준에 따라 수행되었다.¹¹⁾ 복제된 7개의 하천수 시료를 이용하여 방법 검출 한계 (MDL, ng/mL)를 계산하였으며, 그 값은 Table 2에 나타났다. MDL 이하의 농도값은 ND (not detected)로 나타내고, 0 으로 적용하였다. 하천수의 회수율은 80.5–106.8%였으며, 검량선 선형계수 (R^2)는 0.99 이상이었다.⁸⁾

2.2. 인체 노출 및 위해성 평가 방법

환경과 인체에서 주로 검출되는 13종의 perfluoroalkyl acids(PFAAs)와 6종의 fluorotelomer-based PFAA precursors

를 분석하였다.^{9,12)} 19 종 PFASs 중 형산강에서 주로 검출된 PFBS, PFHxA, PFHpA, PFHxS, PFOA, PFNA, PFOS에 대한 물리화학적 특성을 Table 1에 나타냈다.

형산강 하천수에 대한 PFASs의 인체 노출과 위해성 평가를 위하여 우리의 이전 모니터링 데이터가 사용되었으며 (Table 2), Σ_{19} PFASs의 평균 농도는 22.1 ng/L (농도 범위; 8.79-40.5 ng/L)였다.⁸⁾ 형산강 하천수에서는 PFBS (29%), PFNA (17%), PFOS (11%)가 주로 검출되었으며, 전구 물질 (11%)보다는 PFAAs (89%)가 주요하게 검출되었다.⁸⁾

형산강 하천수를 직접적으로 음용수로 섭취하진 않지만, 하천수는 경주와 포항시민들의 상수원이며, 상류에 조성되어 있는 농경지와 축사에서 사용되고 있다. 또한 중

Table 1. Physicochemical properties of PFASs. Water solubility (mg/L), melting point and boiling point ($^{\circ}$ C), vapor pressure (Pa), octano-water partition coefficient (K_{OW}), and soil adsorption coefficient (K_{OC}) are shown

	Water solubility (mg/L)	Mp/Bp ($^{\circ}$ C)	Vapor pressure (Pa)	Log K_{OW}	Log K_{OC}
PFBS	4340 ¹⁷⁾	188/447 ¹⁷⁾	1.49E-6 ¹⁷⁾	0.26 ¹⁷⁾	1.07~2.25 ¹⁷⁾
PFHxA	29.5 ²¹⁾	-	-	2.51 ¹⁸⁾	-
PFHpA	3.65 ²²⁾	30/177 ²²⁾	0.13 ¹⁷⁾	4.15 ²⁴⁾	-
PFHxS	243.4 ¹⁷⁾	190/452 ¹⁷⁾	1.08E-6 ¹⁷⁾	2.2 ¹⁷⁾	2.14~3.36 ²⁴⁾
PFOA	3400 ²¹⁾	45/188 ²³⁾	12.1 ²¹⁾	3.6 ¹⁸⁾	2.11 ²¹⁾
PFNA	6.25E-2 ²²⁾	-	8.3E-2 ¹⁷⁾	5.48 ²⁴⁾	-
PFOS	519~570 ¹⁹⁾	-/258 ²³⁾	3.31E-4 ¹⁹⁾	5.5~7.03 ²⁰⁾	2.57~3.3 ²⁰⁾

Table 2. Method detection limits (MDL, ng/L) and concentrations (ng/L) of PFASs in surface water at sampling sites. Data obtained from Seo et al., 2019. ND: not detected

	MDL	S 1	S 2	S 3	S 4	S 5	S 6	S 7	S 8	S 9	S 10	S 11
PFBS	0.34	ND	ND	8.35	ND	ND	1.59	1.79	22.13	14.31	10.67	11.34
PFHxA	0.25	0.62	1.53	1.64	0.99	0.76	1.40	0.84	2.13	2.95	1.81	1.50
PFHpA	0.36	ND	0.54	1.07	0.37	ND	0.39	0.50	0.82	1.20	1.11	0.99
PFHxS	0.75	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.19	ND	ND	ND	1.09
PFOA	0.15	0.53	1.46	2.69	0.95	1.37	1.52	2.14	2.38	2.76	2.43	2.91
PFNA	0.15	11.24	1.41	1.80	6.84	1.61	2.51	2.31	3.15	3.18	2.09	4.10
PFOS	0.32	1.93	0.94	1.83	1.91	ND	2.22	2.63	1.07	1.46	2.48	11.28
PFDA	0.15	0.55	0.45	0.72	0.83	0.96	1.03	0.30	0.64	0.68	0.62	1.92
PFUnDA	0.11	1.91	ND	0.15	2.10	0.50	0.39	0.26	ND	1.45	0.14	0.35
PFDS	0.16	0.97	ND	0.35	ND	ND	0.31	0.47	ND	ND	1.09	0.68
PFDoDA	0.10	0.37	0.40	ND	ND	ND	ND	ND	0.22	ND	ND	ND
PFTrDA	0.13	0.49	0.31	0.16	2.34	0.25	0.14	0.41	ND	ND	ND	ND
PFTeDA	0.12	0.45	ND	ND	0.44	ND	0.48	ND	0.24	ND	ND	0.20
FHEA	0.30	ND	1.88	0.61	1.17	1.09	ND	ND	ND	1.00	0.52	2.75
FOEA	0.12	ND	1.38	0.18	1.17	ND	0.78	0.45	ND	1.43	ND	0.79
FDEA	0.02	0.93	0.70	ND	ND	0.45	ND	1.95	0.09	ND	ND	0.22
N-MeFOSAA	0.18	0.42	ND	0.46	ND	0.50	ND	0.23	ND	0.24	ND	ND
N-EtFOSAA	0.29	1.13	0.41	0.50	0.44	ND	0.43	ND	ND	ND	0.35	ND
FOUEA	0.08	ND	0.12	ND	0.22	0.11	ND	ND	0.14	0.12	0.11	0.15

류에 위치한 주거단지에서 생활용수로 이용하고 있으며, 하류에 조성된 산업단지에서 공업용수로 이용되고 있다. 게다가 주민들이 형산강과 인근 해안에서 낚시 및 어업을 통해 잡히는 물고기들을 섭취하는 것으로 조사되었다. 따라서 본 연구는 인체 노출량을 극대화하여 계산하기 위해 하천수 내 PFASs가 섭취에 의해 인체에 100% 노출되는 것으로 가정하였다. 이전 연구에서 사용된 PFASs 예상 일일 섭취량 (estimated daily intake, EDI, pg/kg-d) 계산 공식이 사용되었으며,¹³⁾ 각각의 계수들은 한국인의 노출계수 핸드북에서 인용되었다.¹⁴⁾

$$EDI = \frac{C \times D}{BW} \quad (1)$$

C (concentration, ng/L)는 하천수 중 PFASs의 농도, D (daily drinking water volume, 1.01 L/d)은 한국 성인의 하루 평균 물 섭취량, BW (body weight, 64.5 kg)는 성인 평균 몸무게이다.

$$ADI = \frac{C \times IR \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (2)$$

ADI (average daily intake, ng/kg-day)는 섭취를 통한 평균 일일 PFASs 노출량을 나타낸다.¹⁵⁾ IR (ingestion rate, 1.01 L/d)은 한국 성인의 평균 일일 물 섭취량이며,

EF (exposure frequency, 350 d/yr)는 평균 노출 빈도, ED (exposure duration, 30 yrs)는 노출 기간, AT (average time, 30 yrs)는 비발암물질에 대한 평균 노출 시간을 의미한다.

$$HQ = \frac{ADI}{RfD} \quad (3)$$

HQ (hazard quotient)는 PFASs 위험에 대한 정량적 평가이며, RfD (ng/kg-d)는 PFASs에 대한 reference dose로, 본 연구에서는 하천수 중 주요하게 검출된 PFASs인 PFBS (300 ng/kg-d), PFOA (20 ng/kg-d)와 PFOS (20 ng/kg-d)에 대하여 계산되었다 (<https://www.epa.gov/>).

3. 결과 및 고찰

3.1. 일일 PFASs 섭취 노출

공식 (1)을 이용하여 형산강 하천수 섭취에 의한 일일 PFASs 노출량(EDI)을 계산하였으며, 그 값은 Table 3에 나타났다. 주로 PFBS, PFNA, PFOS, PFOA이 인체에 노출되는 것으로 나타났으며, 각각 전체 노출량 중 29%, 17%, 11%, 9%를 차지하였다. PFBS의 일일 노출량이 가장 높은 이유는 PFBS의 상대적으로 높은 수용해성과 낮은 옥탄올-물 분배 계수(K_{ow})에 의해 퇴적물보다는 수중

Table 3. Estimated daily PFAS intake (ng/kg-d) of human

	Chemical	S 1	S 2	S 3	S 4	S 5	S 6	S 7	S 8	S 9	S 10	S 11	Mean
	PFBS	0.000	0.000	0.131	0.000	0.000	0.025	0.028	0.347	0.224	0.167	0.178	0.100
	PFHxA	0.010	0.024	0.026	0.015	0.012	0.022	0.013	0.033	0.046	0.028	0.024	0.023
	PFHpA	0.000	0.008	0.017	0.006	0.000	0.006	0.008	0.013	0.019	0.017	0.016	0.010
	PFHxS	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.019	0.000	0.000	0.000	0.017	0.003
	PFOA	0.008	0.023	0.042	0.015	0.021	0.024	0.033	0.037	0.043	0.038	0.046	0.030
	PFNA	0.176	0.022	0.028	0.107	0.025	0.039	0.036	0.049	0.050	0.033	0.064	0.057
PFAAs	PFOS	0.030	0.015	0.029	0.030	0.000	0.035	0.041	0.017	0.023	0.039	0.177	0.040
	PFDA	0.009	0.007	0.011	0.013	0.015	0.016	0.005	0.010	0.011	0.010	0.030	0.012
	PFUnDA	0.030	0.000	0.002	0.033	0.008	0.006	0.004	0.000	0.023	0.002	0.006	0.010
	PFDS	0.015	0.000	0.005	0.000	0.000	0.005	0.007	0.000	0.000	0.017	0.011	0.006
	PFDoDA	0.006	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.001
	PFTTrDA	0.008	0.005	0.002	0.037	0.004	0.002	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006
	PFTeDA	0.007	0.000	0.000	0.007	0.000	0.008	0.000	0.004	0.000	0.000	0.003	0.003
	FHEA	0.000	0.029	0.010	0.018	0.017	0.000	0.000	0.000	0.016	0.008	0.043	0.013
	FOEA	0.000	0.022	0.003	0.018	0.000	0.012	0.007	0.000	0.022	0.000	0.012	0.009
Fluorotelomer-based PFAA precursors	FDEA	0.014	0.011	0.000	0.000	0.007	0.000	0.031	0.001	0.000	0.000	0.003	0.006
	N-MeFOSAA	0.007	0.000	0.007	0.000	0.008	0.000	0.004	0.000	0.004	0.000	0.000	0.003
	N-EtFOSAA	0.018	0.006	0.008	0.007	0.000	0.007	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000	0.005
	FOUEA	0.000	0.002	0.000	0.003	0.002	0.000	0.000	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001
	Total PFASs	0.338	0.180	0.321	0.309	0.119	0.206	0.242	0.517	0.482	0.367	0.631	0.338

에서 거동 및 분포하기 때문 일 수 있다.⁹⁾ PFAAs는 전구물질의 분해로 인해 생성되는 간접생성과 상품 및 생산과정에서 사용 및 생성되는 직접생성을 통해 환경 중으로 배출되며, PFNA, PFOS, PFOA는 직간접적으로 생성되어 배출되는 주요한 물질들이기 때문에 인체에 고농도로 노출될 수 있다.⁹⁾ PFAAs는 전구물질들에 비해 우세하게 높게 노출되었으며, 각각 전체 노출량의 89%와 11%를 차지하였다. 이는 PFASs가 배출 및 환경 중에서 거동, 분포할 때 안정한 음이온의 형태로 분해 및 파생되며, PFAAs는 상대적으로 휘발성이 낮고 수용해성이 높기 때문에 주로 수계에서 존재하기 때문이다.⁹⁾ 반면 전구물질들은 용해도가 낮고 휘발성이 강한 중성화합물로 수계보다는 대기 중에 존재한다.⁹⁾ 노출량은 상류인 site 1~3에서 비교적 높다가 중류인 site 5~7에서 낮아지는데, 이것은 중류에서 하천수의 유량이 급격히 증가하기 때문에 하천수 내 PFASs 농도의 희석 효과 때문일 수 있다. 또한 하류에서는 가장 높은 노출량을 나타냈으며, 상류와 중류에 비해 약 1.8~2.3배 높은 노출량을 보였다. 이는 하류에 위치한 산업단지들에서 방류되는 산업폐수의 영향 때문일 수 있다.

형산강 상류, 중류, 하류 지점별로 우세하게 노출되는 PFASs의 비율에 차이가 있었다. 상류에서는 PFNA가 전체 노출량에 26%를 차지하며 가장 우세하였고, PFBS도 15%의 높은 노출 비율을 보였다. 중류에서도 PFNA (23%)가 우세하게 노출되었고, PFOS (12%)와 PFOA (10%)의 노출량이 증가했으며, PFBS (6%)의 노출율은 낮아졌다. 그러나 하류에서는 PFBS (45%)의 노출량이 월등하게 높았으며, PFOS (13%)도 우세하게 노출되었다. 상류와 중류에서 고농도로 검출된 PFNA, PFOS, PFOA는 상류와 중류에 위치해 있는 주거 단지에서 사용되는 생활용품들의 영향을 받았을 수 있으며, 다른 PFASs에 비해 높은 K_{ow} 값을 가짐에도 불구하고 하천수에서 우세하게 검출된 것은 이들 화합물이 널리 이용되고 전구체로부터 안정적이고 주요한 분해 산물이기 때문이다.⁹⁾ 하류에서 고농도로 검출된 PFBS와 PFOS는 산업단지에서 주로 슬론기를 가지는 PFSAs의 전구체가 사용되고 배출되는 것을 제안한다. 또한 상대적으로 낮은 K_{ow} 값을 가지는 PFBS는 다른 화합물에 비해 수용해도가 높아서 주로 수계에서 분포 및 거동할 것으로 추정된다.⁹⁾ 실제로 PFASs는 조리기구, 주방용품, 계면활성제, 식품 포장지 코팅제, 청소용품과 같은 생활용품에 널리 사용되며,¹⁾ 이들의 주요한 분해산물은 PFOA, PFOS, PFNA로 알려져 있다.⁹⁾ 반면 PFOS는 금속도금 및 코팅제, 필름 및 종이 프린트 코

팅제로 산업체에서 널리 사용되며, PFBS는 PFOS의 대체제로 사용되고 있다.¹⁾ 슬론기를 가지는 PFSAs는 카르복실기를 가지는 PFCAs에 비해 상대적으로 강한 결합력과 생물농축성을 가진다.⁷⁾ 따라서 하류에 분포하는 PFBS와 PFOS가 섭취를 통해 체내로 노출되면, 다른 화합물에 비해 더 안정하게 체내에 잔류할 수 있다. 본 연구에서 섭취를 통한 PFASs 인체 노출량은 한국식품의약품안전처 (<https://www.mfds.go.kr>)에서 제시하는 PFAS 섭취 안전 기준치(PFOS: 6 ng/kg-d, PFOA: 2.94 ng/kg-d) 보다 낮았다. 그러나 산업단지가 밀집되어 있는 site 11에서 PFAS 인체노출량 (0.633 ng/kg-d)은 유럽식품안전청(EFSA) (<http://www.efsa.europa.eu/>)에서 권고하는 인체 안전 임계치 (약 0.629 ng/kg-d) 보다 높았다. 물론 하천수를 직접적으로 음용수로 섭취하진 않기 때문에 실제 노출량은 본 연구에 노출량보다 적을 수 있다. 그러나 하류에서 주민들이 낚시를 통해 잡은 물고기들을 섭취하는 것으로 조사되었으며, PFASs는 섭취뿐만 아니라 호흡 및 피부접촉을 통해 체내에 노출될 수 있으므로 복합적인 노출 영향을 고려해야 할 것이다.

3.2. PFASs 노출량

섭취에 의한 PFASs 노출량을 Fig. 2에 나타냈다. 지점들 중에서 가장 높은 노출량을 나타낸 지점은 site 11로, 노출량은 222 ng/kg-d 였다. 이는 하류에 밀집해 있는 산업단지가 PFASs의 주요한 배출원이며, 산업공정에서 사용 및 발생한 PFASs가 공업 폐수로 하천에 유입되고 있음을 의미한다. 상류, 중류, 하류에서 평균 노출량은 각각 101 ng/kg-d, 79 ng/kg-d, 178 ng/kg-d이었으며, 농경지와 축사, 작은 농촌 마을이 위치해 있는 상류에서 PFASs 노출량은 주거단지가 조성되어 있는 중류보다 높았다. 이는 중류에서 급격히 증가하는 유량에 의한 희석 효과로 불

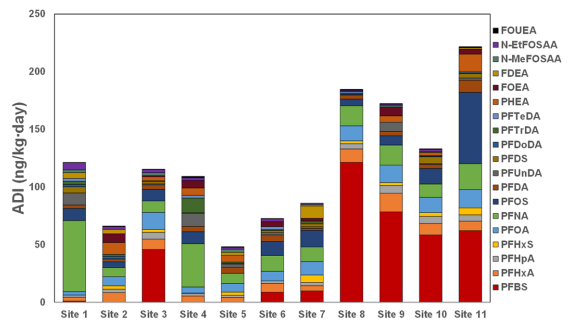


Fig. 2. Average daily PFAS intake (ADI, ng/kg-day) of humans.

수 있으며, 상류는 PFAS의 배출원이 될 수 있는 주거 시설의 수가 매우 적지만 유량이 매우 적기 때문에 고농도의 PFAS에 노출될 수 있는 것으로 파악되었다. 반면 중류에서는 유량뿐만 아니라 유속이 증가하였고 (<https://www.molit.go.kr/>), 이는 하천수의 PFASs가 강의 유량과 유속의 영향을 크게 받음을 제안하였다. 상류의 하천수는 경주와 포항시민들의 상수원으로 이용되고 있으며, 따라서 형산강의 PFASs는 직접적으로 인체에 영향을 줄 수 있기 때문에 더 세심한 관리가 필요하다.

지점에 따라 달라지는 PFAS 비율은 배출원에 따라 노출되는 PFAS의 종류가 달라질 수 있음을 제한한다. Site 3를 제외한 상류와 중류 지점에서는 카르복실기를 가지는 PFCAs의 노출량이 술폰기를 가진 PFASs보다 우세했으며, 이를 통해 농업 및 축산, 생활 용수에는 PFCAs가 주로 배출되는 것을 확인하였다. 실제로 PFCAs는 생활에서 주로 사용 및 배출되는 계면활성제, 요리에 사용되는 주방용품과 일회용 용기의 코팅제에 주로 사용되는 것으로 알려져 있다.¹⁾ 하류 지점에서 우세하게 노출되는 PFBS는 2009년 PFOS가 스톡홀름협약에서 POPs로 지정된 이후로 PFOS의 대체제로서 산업에서 활발히 사용되고 있으며,¹⁶⁾ PFASs는 PFCAs보다 강한 생물축적성과 독성을 가지는 것으로 알려 있기 때문에 하류의 고농도의 PFASs는 상류와 중류보다 인체에 더 치명적일 수 있다.⁷⁾ 또한 주민들이 하류 지점에서 주로 낚시를 하는 것으로 조사되었고, 따라서 PFASs 인체 노출 및 유해성에 대한 정보 제공과 관리가 필요하다.

3.3. 위해성 평가

섭취를 통한 PFASs의 비발암독성은 하천수에서 주요

하게 검출된 PFBS, PFOA, PFOS에 대하여 계산되었으며, 이 결과는 Table 4에 나타났다. 형산강 하천수에서 PFBS, PFOA, PFOS의 평균 비발암독성은 각각 0.117, 0.527, 0.691이었다. PFBS는 높은 노출량에 비해 독성은 PFOA와 PFOS보다 낮았고, PFOS의 독성이 가장 큰 것으로 확인되었다. 하류에서 비발암독성은 상류와 중류보다 높았으며, 특히 산업단지가 밀집해 있는 site 11에서의 독성은 3.092로 가장 높은 독성수준을 나타냈다.

WHO의 PFASs의 허용위해수준은 1로, HQ가 1을 초과하면 비발암독성위험이 있는 것으로 평가한다 (<https://www.who.int/>). 대부분의 지점에서 HQ값은 1 이하의 값을 보였으나, site 11에서 PFOS의 HQ값은 기준치보다 약 3배이상 초과하였다. 이는 하류 지점 하천수가 인체에 노출되었을 때 심각한 비발암독성을 나타낼 수 있음을 의미한다. 물론 site 11의 하천수를 식수나 생활용수로 이용하지 않기 때문에 직접적인 인체 노출은 없을 수 있다. 그러나 하류지역은 낚시와 각종 레저활동이 활발히 이루어지고 있으며, PFASs의 인체 잔류성과 다양한 노출 경로를 통한 복합적인 인체 노출을 고려하면 하류 지역의 높은 HQ 수준은 유의미하며, 예방과 관리가 필요하다고 평가된다. 또한 다른 지점에서는 HQ값이 1을 넘지 않았지만, 섭취뿐만 아니라 호흡, 피부접촉 등 다양한 경로를 통해 PFASs에 노출될 수 있으며, 이들은 안정하여 체내에 안정하게 잔류하고 축적되며 농축될 수 있기 때문에 다른 지역의 하천수는 안전하다고 간주하기 어렵다. 형산강은 경주와 포항 시민들의 상수원이며, 생활용수, 공업용수로 사용되고 있고 바다로 흘러들어가 해양생태계에도 영향을 미칠 수 있다. 따라서 형산강 PFASs의 독성은 인체에 심각한 영향을 줄 수 있으며, 이를 예방하고 관리하

Table 4. Average daily intake (ADI, ng/kg-day) and hazard quotient (HQ) for ingestion exposure to PFBS, PFOA, and PFOS

	PFBS		PFOA		PFOS	
	ADI	HQ	ADI	HQ	ADI	HQ
Site 1	0.966	0.003	2.90	0.145	10.6	0.530
Site 2	0.00	0.000	7.99	0.399	5.13	0.256
Site 3	45.8	0.153	14.8	0.738	10.0	0.502
Site 4	0.00	0.000	5.21	0.261	10.4	0.522
Site 5	0.00	0.000	7.51	0.375	0.00	0.000
Site 6	8.71	0.029	8.34	0.417	12.2	0.608
Site 7	9.82	0.033	11.7	0.585	14.4	0.721
Site 8	121	0.404	13.1	0.653	5.85	0.293
Site 9	78.4	0.261	15.1	0.757	8.03	0.401
Site 10	58.5	0.195	13.3	0.665	13.6	0.680
Site 11	62.2	0.207	16.0	0.799	61.8	3.092
Mean	35.1	0.117	10.5	0.527	13.8	0.691

기 위해 배출원 관리, 지속적인 모니터링, 위해성 평가가 수행되어야 한다.

4. 결 론

본 연구에서는 형산강 하천수를 통해 인체에 노출되는 PFASs의 인체 노출과 위해성을 평가하였다. PFBS, PFNA, PFOS, PFOA이 주로 인체에 노출되었으며, precursors보다는 안정한 분해 산물인 PFAAs가 주로 노출되는 것으로 확인되었다. PFASs 인체 노출은 각 물질의 물리화학적 특성, 배출원의 종류, 하천수 유량에 영향을 받는 것으로 나타났다. PFBS는 상대적으로 낮은 독성과 잔류성으로 인해 최근 PFOS의 대체제로 활발히 사용되고 있기 때문에 산업단지가 위치해 있는 하류에서 노출량이 급격히 증가했으며, 낮은 K_{ow} 와 높은 수용해성으로 인해 주로 수계에서 거동 및 분포하여 인체에 노출될 것으로 추정된다. 상류와 중류에서는 주로 PFCAs의 노출량이 높은 것으로 나타났는데, 이는 상류와 중류에 위치한 주거 시설에서 배출되는 생활하수의 영향일 수 있다. 중류에서 급격히 감소하는 PFASs 노출량은 중류에서 급격히 증가한 유량에 의한 희석 효과로 볼 수 있다. PFOS는 PFBS와 유사하게 하류에서 높게 노출되는 것으로 나타났으며, 이는 PFOS가 산업단지에서 사용되고 배출되는 것을 제한한다. 상대적으로 높은 독성을 가지는 PFOS는 산업단지가 밀집한 지점에서 WHO 허용수치를 초과하는 것으로 확인되었으며, 이는 하류지점의 하천수 섭취를 통해 인체에서 비발암독성을 나타낼 가능성이 있는 것을 의미하였다. 위험수치를 초과하지 않은 다른 지점들 또한 섭취뿐만 아니라 호흡, 피부접촉을 통한 복합적인 인체 노출로 인해 체내에 PFASs가 잔류하고 축적되면 위해성을 나타낼 가능성이 있으므로 주의가 필요하다. 더구나 형산강은 경주와 포항 시민들의 상수원으로 이용되고 있으며, 생활용수 및 산업용수로 이용되고, 해양으로 흘러 들어가 해양생태계에도 영향을 줄 수 있다. 따라서 형산강의 하천수 정화 및 배출원 관리, 지속적인 모니터링과 위해성 평가가 수행되어야 할 것이다. 형산강의 하천수가 직접적으로 식수나 생활용수로 이용되는 것은 아니며, 본 연구에서는 하계수 시설에서 정화처리를 통해 정화된 하천수의 인체 노출이 고려되지 않았다. 따라서 본 연구의 위해성 수준은 최대치로 추정된 것이며, 실제 인체 위해성은 본 연구 결과보다 낮은 것으로 예상된다. 이는 본 연구의 한계점이며, 추후 연구에서는 하천수 정화 수준을 고려하여 실질적인 인체 노출 수준을 평가할 필요가 있다. 본 연구는

포항 형산강 하천수 중 PFASs에 대한 위해성 평가를 수행한 첫 연구이며, 이 결과는 추후 PFAS 배출원 관리와 하천수 정화 및 인체 노출 예방을 위한 규제 및 정책에 중요한 참고 자료가 될 것이다.

감사의 글

이 연구는 한국정부(MSIP)의 지원을 받는 한국연구재단(NRF) 연구비(NO. NRF-2017R1A2B3012681)의 지원을 받았습니다.

참고문헌

1. J. P. Giesy, and K. Kannan, "Peer reviewed: perfluorochemical surfactants in the environment", *Environmental Science and Technology*, **2002**, 36, 146A-152A.
2. S. A. Gauthier, and S. A. Mabury, "Aqueous photolysis of 8: 2 fluorotelomer alcohol", *Environmental Toxicology and Chemistry*, **2005**, 24, 1837-1846.
3. J. W. Martin, S. A. Mabury, K. R. Solomon, and D. C. G. Muir, "Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*)", *Environmental Toxicology and Chemistry*, **2003**, 22, 196-204.
4. M. H. Russell, W. R. Berti, B. Szostek, and R. C. Buck, "Investigation of the biodegradation potential of a fluoroacrylate polymer product in aerobic soils", *Environmental Science and Technology*. **2008**, 42, 800-807.
5. Organization for Economic Cooperation and Development (OECD), <http://www.oecd.org/ehs/pfc/>, 2006.
6. United State Environmental Protection Agency (US EPA), 2010/2015 PFOA Stewardship Program, 2006.
7. P. D. Jones, W. Hu, W. D. Coen, J. L. Newsted, and J. P. Giesy, "Binding of perfluorinated fatty acids to serum proteins", *Environmental Toxicology and Chemistry*, **2003**, 22, 2639-2649.
8. S.-H. Seo, M.-H. Son, E.-S. Shin, S.-D. Choi, and Y.-S. Chang, "Matrix-specific distribution and compositional profiles of perfluoroalkyl substances (PFASs) in multimedia environments", *Journal of Hazardous Materials.*, **2019**, 364, 19-27.
9. S.-K. Kim, "Environmental distribution and fate of perfluorinated compounds (PFCs) as emerging POPs: physico-chemical properties, emission, contamination level, inter-phase distribution and long-range transport", *Environmental Analysis Health and Toxicology*, **2008**, 23, 143-164.
10. I. Ross, J. McDonough, J. Miles, P. Storch, P. T. Kochu-

- narayanan, E. Kalve, J. Hurst, S. S. Dasgupta, and J. Burdick, "A review of emerging technologies for remediation of PFASs", *Remediation*, **2018**, 28, 101-126.
11. 국립환경과학원, "잔류성유기오염물질 공정시험방법", **2017**, 23호, 882-895.
 12. S.-H. Seo, M.-H. Son, S.-D. Choi, D.-H. Lee, and Y.-S. Chang, "Influence of exposure to perfluoroalkyl substances (PFASs) on the Korean general population: 10-year trend and health effects", *Environment International*, **2018**, 113, 149-161.
 13. L. Liu, Y. Qu, J. Huang, and R. Weber, "Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in Chinese drinking water: risk assessment and geographical distribution", *Environmental Sciences Europe*, **2021**, 33, 2-12.
 14. National Institute of Environmental Research (NIER), Korean Exposure Factors Handbook, 2019.
 15. M.-K. Park, and S.-D. Choi, "Monitoring and risk assessment of arsenic species and metals in the Taehwa River in Ulsan, the largest industrial city in South Korea", *Marine Pollution Bulletin*, **2021**, 172, 112862.
 16. X. Bai, and Y. Son, "Perfluoroalkyl substances (PFAS) in surface water and sediments from two urban watersheds in Nevada, USA", *Science of the Total Environment*, **2021**, 751, 141622.
 17. United Nations Environment Programme (UNEP), "Technical paper on the identification and assessment of alternatives to the use of perfluorooctane sulfonic acid in open applications.", UNEP/POPS/POPRC.8/INF/17, 2012.
 18. H. Iwai, "Toxicokinetics of ammonium perfluorohexanoate.", *Drug and Chemical Toxicology*, **2011**, 34, 341-346.
 19. A. A. Jensen, P. B. Poulsen, and R. Bossi, "Survey and environmental/health assessment of fluorinated substances in impregnated consumer products and impregnating agents." Survey of Chemical Substances in Consumer Products, **2008**, No.99, DEPA.
 20. Norwegian Climate and Pollution Agency (Klima-og forurensningsdirektoratet, KLIF), "Environmental screening of selected "new" brominated flame retardants and selected polyfluorinated compounds 2009", **2010**, Rapport no. 1067.
 21. G. Ding and W. J. G. M. Peijnenburg, "Physicochemical properties and aquatic toxicity of poly- and perfluorinated compounds" *Environmental Science and Technology*, **2013**, 43, 598-678.
 22. Environmental international corporation (ENVIRON), "Assessment of POP Criteria for Specific Short-Chain Perfluorinated Alkyl Substances", **2014**, Report prepared for FluoroCouncil, Washington, DC.
 23. B.-N. Huang, A. Haas, and M. Lieb, "A new method for the preparation of perfluorocarboxylic acids.", *Journal of Fluorine Chemistry*, **1987**, 36, 49-62.
 24. Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD), "Hazard Assessment of Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its Salts".