

On-Line SPE-LC/MSD 시스템을 이용한 수중의 과불화 화합물(PFCs) 분석 Application of On-Line SPE-LC/MSD to Measure Perfluorinated Compounds (PFCs) in Water

손희종[†] · 염훈식 · 정종문 · 장성호*

Hee-Jong Son[†] · Hoon-Sik Yoom · Jong-Moon Jung · Seung-Ho Jang*

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소 · *부산대학교 지역환경시스템공학과
Water Quality Institute, Water Authority, Busan

*Department of Environment System Engineering, Pusan National University

(2011년 6월 14일 접수, 2013년 2월 6일 채택)

Abstract : We applied a sensitive method based on on-line solid-phase extraction (SPE) and liquid chromatography/mass spectrometry (LC/MSD) using an electrospray interface for the determination of eleven perfluorinated compounds (PFCs) in water. The on-line connection suppressed the target loss by keeping the cartridge from drying, which resulted in improvement of the recovery and saving of the analytical time. For the on-line solid-phase extraction of 10 mL water samples, recoveries were between 80.4 ± 5.2%~109.5 ± 1.4% and limit of quantification (LOQ) were 3.6~15.9 ng/L for the PFCs. The total PFCs concentrations of the tributaries and main stream of Nakdong River water samples were in the range of 8.0~678.6 µg/L.

Key Words : On-Line Solid Phase Extraction (SPE), LC/MSD, Perfluorinated Compounds, Nakdong River, Analysis

요약 : 본 연구는 기존의 고상추출(SPE) 과정을 분석장비인 LC/MSD에 on-line으로 연결함으로써 cartridge의 건조를 막아 target 물질의 손실을 최대한 억제하였으며 11종의 PFCs에 대해 실제 matrix가 있는 낙동강 원수를 이용한 실험에서 80.4 ± 5.2%~109.5 ± 1.4% 범위의 높은 회수율을 구할 수 있었다. 낙동강에서의 PFCs 분포를 조사한 결과 하수처리장 방류수의 영향을 받는 지역(진천천과 금호강 하류)은 고농도의 PFCs가 검출되었으며, 낙동강 하류의 매리원수에서는 검출농도가 급격히 감소하여 PFOA만 8.0 ng/L의 농도로 검출되었다. 외국의 PFCs 검출현황을 보고한 연구결과들과 비교해 볼 때 낙동강 지류에서는 비교적 높은 농도로 PFCs가 검출되어 안심할 수 있는 수준은 아니었으며, 낙동강 본류의 경우도 여러 지역의 상수원으로 이용되기 때문에 주기적인 모니터링이 필요한 것으로 나타났다.

주제어 : 온라인-고체상추출, 액체크로마토그래피/질량분석기, 과불화화합물, 낙동강, 분석

1. 서론

최근 분석기술의 발달로 인해 정수처리 분야에서는 다양한 신종 오염물질들을 맞이하고 있다. 최근 국제 물협회(International Water Association, IWA)와 미국 수도협회(American Water Works Association, AWWA)가 주관하는 학술발표회에서 신종 오염물질들에 대한 분석법, 조사실태 및 처리방안에 대한 많은 연구발표와 관심이 집중되고 있다.^{1,2)} 현재 이러한 움직임을 주도하는 물질이 과불화 화합물(perfluorinated compounds, PFCs)이다. 과불화 화합물은 1947년 3M사에서 생산하기 시작하여,³⁾ 1951년 DuPont사에서 fluoropolymer의 제조에 사용한 이래로 지난 반세기 동안 전 세계적으로 생산·사용되어져 오고 있다.⁴⁾ 이들은 매우 안정화된 물질로 난분해성이기 때문에 우리가 생활하는 환경 중에 널리 분포하여 잔존한다고 알려져 있으며,⁵⁾ 현재 잔류성 유기오염물질(persistent organic pollutants, POPs)의 하나로 검토되고 있다.⁶⁾

PFCs는 크게 perfluorinated sulfonate (PFSA)류와 perfluorinated carboxylic acid (PFCA)류로 나뉜다.⁷⁾ PFSA류는 per-

fluorobutyl sulfonate (PFBS), perfluorohexyl sulfonate (PFHxS), perfluorooctyl sulfonate (PFOS) 등이 있고, PFCA류는 perfluorohexanoic acid (PFHxA), perfluoroheptanoic acid (PFHpA), perfluorooctanoic acid (PFOA), perfluorononanoic acid (PFNA), perfluorodecanoic acid (PFDA), perfluoroundecanoic acid (PFUnDA), perfluorododecanoic acid (PFDoDA) 등이 있다.

PFCs는 산업적으로 매우 다양한 용도로 사용되고 있는 물질로 증합체 첨가물, 방화제, 방오제, 반도체 세척용제, 계면활성제, 살충제, 윤활제, 페인트, 광택제, 식품포장재, 난연성 보온재, 부식억제제, 필름 등의 감광코팅제, 샴푸 및 개인위생용품 등 그 용도는 헤아릴 수 없을 만큼 다양하다.^{8,9)} 이들은 일반적인 환경조건에서는 안정한 상태로 존재하며, 특히 PFOA와 PFOS는 가수분해, 광분해 및 생물분해에 대해 내성을 가지며,¹⁰⁾ 자연 상태에서의 반감기(half-life)가 41년 이상으로 보고되고 있다.¹¹⁾ 따라서 환경중에 장기간 머물며 생물축적(bioaccumulation) 및 생물확대(biomagnification)의 원인이 되기 때문에 인간과 동물들에게 심각한 피해를 유발하며^{12,13)} 특히, 사슬고리가 길어질수록 생물축적성이 강

[†] Corresponding author E-mail: menuturk@hanmail.net Tel: 051-669-4635 Fax: 051-669-4669

하여 해양 생물이나 인간에서 주로 많이 검출되며, 발암성 또한 더 높은 것으로 보고되고 있다.¹⁴⁻¹⁷⁾

동물을 이용한 생체 위해성 평가에서 혈액 내의 단백질 응고, 내분비계 장애효과, 간독성, 발암, 발육장애, 임신장애, 태아기형, 면역체계 교란, 콜레스테롤 수치 상승, 심장병이나 심장마비 유발하며, 간이나 콩팥에 축적되는 것으로 알려져 있다.¹⁷⁻²³⁾ PFCs는 물에 대한 용해도가 매우 높아서⁹⁾ 다른 POPs 비해 폐수,^{24,25)} 지표수,^{26,27)} 지하수,^{28,29)} 수돗물^{30,31)} 및 빗물^{32,33)}에서 비교적 높은 농도로 검출된다고 보고하고 있다. 이러한 PFCs의 잠재적인 악영향을 정확히 판단하기 위해서는 환경에서의 발생과 거동 및 분포 등에 관해 정성·정량분석하는 연구가 필수적이다. 최근에 환경중에 잔류하는 PFCs의 분석을 위해 다양한 분석법들이 개발되고 있으며, 이들은 비휘발성 고분자 물질들이어서 LC/MS (liquid chromatography/mass spectrometry) 또는 LC/MS-MS를 이용하여 정성·정량한다.³⁴⁻³⁷⁾ LC/MS나 LC/MS-MS를 이용한 PFCs의 분석은 electrospray ionization (ESI) negative mode 및 selected ion monitoring (SIM) mode로 복잡한 matrix 시료에서 분석감도를 높이는 데 효과적이다.³⁴⁻³⁷⁾

또한, 이들 PFCs는 수중에 극미량으로 존재하기 때문에 고상추출(solid phase extraction, SPE) 장치를 사용하여 농축 및 추출하는 과정을 거치며, 농축 및 추출과정에서 많은 시간이 소비되며, 시료 및 추출액의 오염이 발생할 가능성이 높다.

따라서 본 연구에서는 신중 미량오염물질로 부각되고 있는 PFOS와 PFOA를 포함한 PFCs 11종에 대해 다양한 matrix를 가진 시료수들을 선정하여 전처리 장비인 SPE와 분석 시스템인 LC/MSD를 on-line으로 연결하여 추출과정과 분석 시스템에 넘겨지는 과정에서 발생할 수 있는 target 물질의 손실을 최대한 줄여서 양호한 분석조건 정립 및 분석 시간의 단축을 목적으로 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험 재료

2.1.1. PFCs 표준물질 및 전처리

본 실험에 사용된 PFCs 11종 중 perfluoroheptanoic acid (PFHpA, 99%), perfluorooctanoic acid (PFOA, 96%), perfluorononanoic acid (PFNA, 97%), perfluorodecanoic acid (PFDA, 98%), heptadecafluorooctanesulfonic acid-potassium salt (PFOS, 95%), perfluoroundecanoic acid (PFUA, 95%), perfluorododecanoic acid (PFDDA, 95%), perfluorotridecanoic acid (PFTDA, 97%), perfluorotetradecanoic acid (PFTeDA, 97%)는 Sigma-aldrich사에서 구매하였으며, perfluorohexadecanoic acid (PFHDA, 95%), perfluorooctadecanoic acid (PFODA, 97%)는 Alfa aesar사에서 구매하였다. 또한, 내부 표준물질은 13C-PFOA (98%)는 Perkin-Elmer Life & Analytical Science사에서 구입하여 사용하였다. 분석용매는 ammonium acetate, acetonitrile (HPLC grade, Merck), methanol (HPLC grade, Merck)을 사용하였다.



검량선 작성을 위해 PFCs 11종 물질을 메탄올에 녹여 각각 1,000 mg/L 용액을 조제한 후 2 mg/L의 혼합시료를 만들어 순수(Merck, Chromatography용)에 일정량씩 주입하여 10 ng/L~1000 ng/L까지 7포인트의 표준용액을 조제하였다. 분석대상 물질인 PFCs 11종에 대한 물성치는 Table 1과 같으며, 이들 화합물의 분자구조는 PFOS와 PFOA의 기본구조에서 탄소와 불소의 개수만 달라지기 때문에 이들의 분자구조만 대표적으로 도시하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 시료 전처리

모든 샘플은 SPE로 농축하기 전에 0.2 µm 멤브레인 필터 (Millipore, USA)로 여과하여 입자성 불순물을 제거하였으

Table 1. Physicochemical properties of PFCs

Compounds	Formula	M.W. (g/mol)	CAS No.	Water solubility (mg/L)	pK _a	Structure
<i>PFCAs</i>						
PFHpA	C ₆ F ₁₃ COOH	364.1	375-85-9	-	-	
PFOA	C ₇ F ₁₅ COOH	414.1	335-67-1	3,400 ³⁸⁾	2.5 ³⁾	
PFNA	C ₈ F ₁₇ COOH	464.1	375-95-1	9,500 ³⁹⁾	2~3 ³⁹⁾	
PFDA	C ₉ F ₁₉ COOH	514.1	335-76-2	-	-	
PFUDA	C ₁₀ F ₂₁ COOH	564.1	2058-94-8	-	-	
PFDDA	C ₁₁ F ₂₃ COOH	614.1	307-55-1	-	-	
PFTDA	C ₁₂ F ₂₅ COOH	664.1	72629-94-8	-	-	
PFTeDA	C ₁₃ F ₂₇ COOH	714.1	376-06-7	-	-	
PFHDA	C ₁₅ F ₂₉ COOH	814.1	67905-19-5	-	-	
PFODA	C ₁₇ F ₃₁ COOH	914.1	16517-11-6	-	-	
<i>PFSAs</i>						
PFOS	C ₈ HF ₁₇ SO ₃	499.1	2795-39-3	570 ⁹⁾	-3.27 ³⁸⁾	

며, 전처리로 여액 50 mL 당 0.2 mL의 5% Na₂EDTA 용액을 첨가하였다. EDTA 첨가 후 40% 황산용액을 사용하여 시료수의 pH를 3 이하로 조절하였다. 잔류금속을 킬레이트화 하기 위해 사용되는 황산과 Na₂EDTA는 어떤 pH 의존성도 나타내지 않고 회수율을 개선해 추출효율을 증가시키는 것으로 보고되었다.⁴⁰⁾

2.2.2. PFCs 추출 및 농축

11종의 PFCs의 분석에 있어 대상 시료의 농축 및 추출을 위한 전처리 장치로 Spark Holland사의 on-line SPE equipment (Symbiosis, Spark Holland, Netherlands)를 사용하였으며, 농축 및 추출에는 hysphere-C18 (EC) extraction cartridge (2 mm × 10 mm, 8 μm, Spark-Holland, Netherlands)를 사용하였다. SPE cartridge는 먼저 1 mL 100% MeOH, 1 mL 40% MeOH 그리고 1 mL DI water를 순서대로 사용하여 컨디셔닝하였다. 시료수 10 mL를 2 mL/min의 유속으로 cartridge를 통과시켰으며, 추출시에는 5 mM ammonium acetate와 100% acetonitrile을 65 : 35 비율로 0.2 mL/min의 유속으로 cartridge에 흡착되어 있는 PFCs들을 용출시켰으며, 이 때 cartridge는 LC/MSD와 on-line으로 연결되어 cartridge 내에 수집된 target 물질 전량을 LC 컬럼으로 보내기 때문에 off-line으로 작업시 발생할 수 있는 손실을 줄일 수 있다. Table 2에는 SPE cartridge의 컨디셔닝, 세척, 분석시료 농축 및 용리 과정을 나타내었으며, Fig. 1에는 on-line으로 연결된 SPE와 LC/MSD의 모식도를 나타내었다.

Table 2. Analytical conditions of SPE equipment

Item	Analytical condition
Solvation	1 mL 100% MeOH
Equilibration 1	1 mL 40% MeOH
Equilibration 2	1 mL water
Sample loading volume	10 mL (2 mL/min)
Washing	1 mL water
Elution	5 mM ammonium acetate/acetonitrile, 65/35 (20 min)

2.2.3. PFCs 분석

본 연구에서는 11종의 PFCs 분석을 위해 Agilent 1,100 LC/MS series (Agilent, USA)를 사용하였으며, PFCs 11종의 분리를 위해 Waters사에서 제조한 Atlantis[®]dC18 column (2.1 mm × 50 mm, 8 μm)을 사용하였다. 분석에 사용된 이동상 용매는 5 mM ammonium acetate 용액과 100% acetonitrile 용액이며, 대상물질 11종의 효율적인 분리를 위해 시간에 따른 두 가지 용매의 분율을 달리하였다. 이 외의 자세한 분석조건을 Table 3에 정리하여 나타내었으며, Table 4는 PFCs 11종에 대한 조각 이온(fragmented ion)의 분자량과 이온화

Table 3. Analytical conditions of LC/MSD used in this study

Descriptions	Analytical condition
Mode	API, negative
Mobile phase	A: 5 mM ammonium acetate in water B: 100% acetonitrile
Gradient program	0 min, A/B = 65/35 10 min, A/B = 20/80 18 min, A/B = 20/80 20 min, A/B = 65/35
Flow	0,2 mL/min

Table 4. Fragment voltage (V) and fragmented ion (m/z) of PFCs 11 species

Compounds	Fragmented ion (m/z)	Fragment voltage (V)
PFOS	499	150
PFHpA	363	120
PFOA	413	140
PFNA	463	110
PFDA	513	120
PFUA	563	120
PFDDA	613	120
PFTDA	663	140
PFTeDA	713	120
PFHDA	813	120
PFODA	913	160

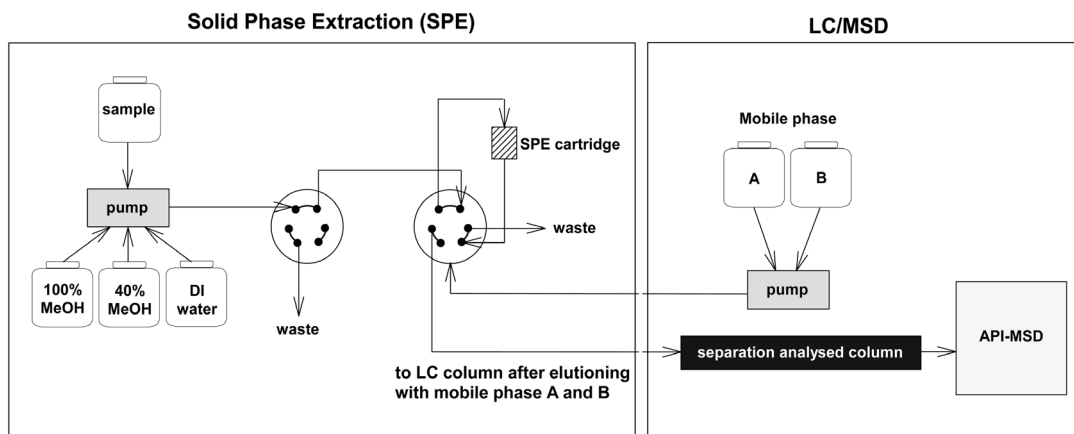


Fig. 1. Schematic diagram of the on-line SPE-LC/MSD.⁴¹⁾

에너지 값(fragment voltage)을 나타내었다. LC의 컬럼에서 분리된 물질들을 MSD에서의 정성 및 정량을 위해 이온화를 시킬 때 물질들의 특성에 따라 다양한 이온화 에너지를 가하며, 물질별로 최적의 이온화 에너지 값 선정은 100~200 V까지 다양한 이온화 에너지를 가하여 MSD에서 가장 높은 intensity를 나타내는 값을 물질별로 선정하였으며, PFCs 11종의 MSD에서의 이온화 에너지 값은 110~160 V 범위였다.

11종의 PFCs의 정성 및 정량은 EIC (extracted ion chromatogram)을 이용하였으며, 검량선(calibration curve) 작성시에 EIC를 이용하여 PFCs 11종을 정량하였다. EIC는 on-line SPE-LC/MSD를 이용하여 분석 후 PFCs 11종의 fragmented ion 값을 입력하여 주면 입력한 fragmented ion 값을 가지는 물질만을 선택하여 chromatogram을 나타내어 준다.

3. 결과 및 고찰

3.1. On-line SPE-LC/MSD를 이용한 PFCs 분석

순수와 낙동강 매리취수장에서 취수한 원수(매리원수)에 PFCs 11종을 각각 200 ng/L의 농도로 spiking하여 on-line SPE-LC/MSD 시스템의 SIM mode를 이용하여 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 순수(Fig. 2(a))와 낙동강 매리원수(Fig. 2(b))를 분석한 total ion chromatogram (TIC)을 보면 매리원수에 비해 순수에 spiking한 경우가 base line, peak 형태 및 분리능이 우수하게 나타났으며, 이는 매리원수에 함유된 다양한 NOM들이 영향을 미치기 때문이며, 매리원수의 용존유기탄소(dissolved organic carbon, DOC) 농도는 3.21 mg/L였다. PFCs 검출은 분자량이 가장 작은 PFHpA가 retention time (RT) 2.42분에 검출되었으며, 분자량이 914로 가장 큰 PFODA가 RT 12.61분대에 검출되어 PFCs 11종은 13분 이내에 모두 검출되었다. 검량선 작성은 SIM mode 분석 후 Fig. 3에 나타낸 EIC를 이용하였으며, PFCs 11종 각각에 대해 10, 20, 50, 100, 250, 500 및 1000 ng/L의 농도로 검량선(7 point)을 작성하였다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 EIC로 정량할 경우는 각각의 fragmented ion 값을 가지는

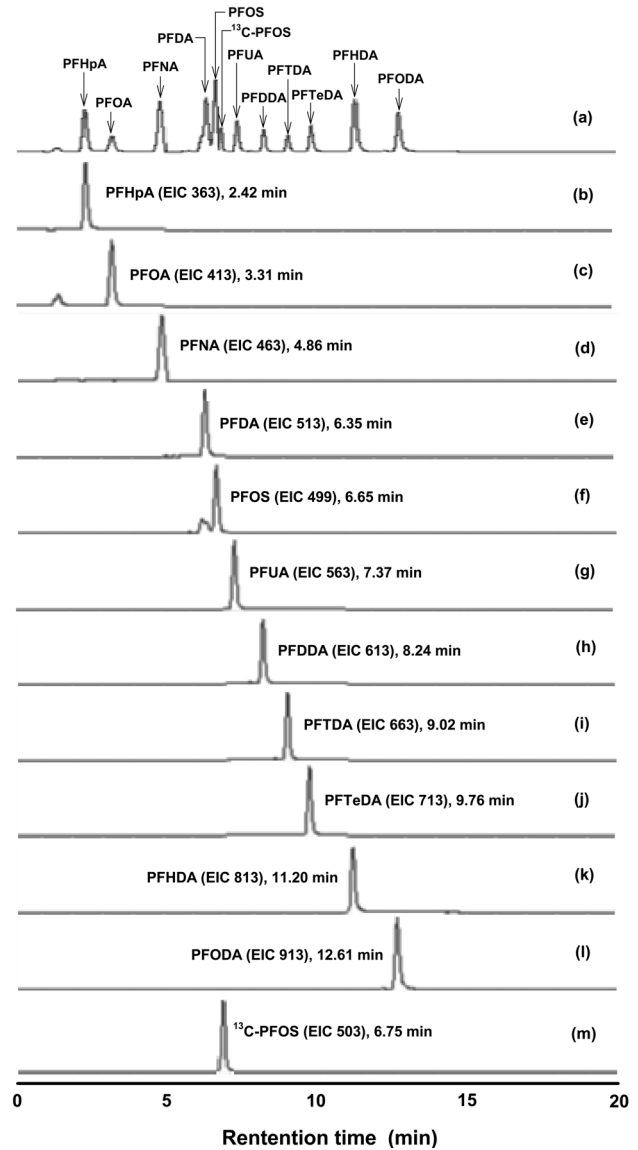


Fig. 3. TIC and EIC of 200 ng/L PFCs spiked in DI water ((a) TIC, (b~m) EIC).

물질만을 선택하여 chromatogram을 나타내어주기 때문에

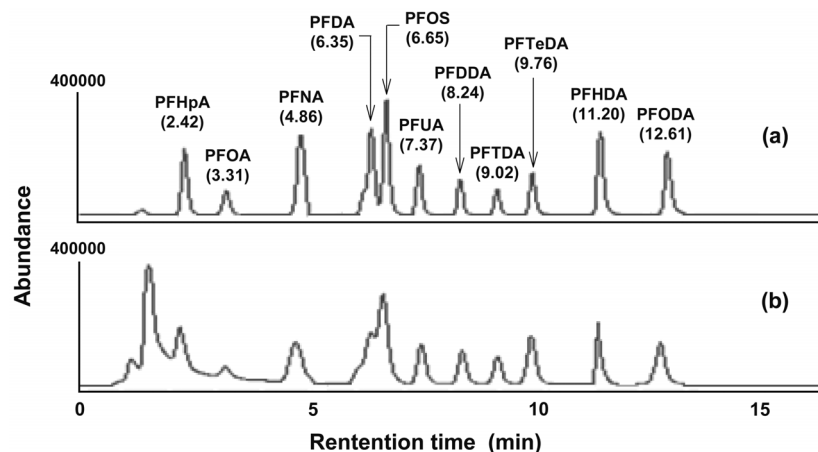


Fig. 2. TIC of PFCs spiked at concentration of 200 ng/L for DI water (a) and Maeri raw water (b).

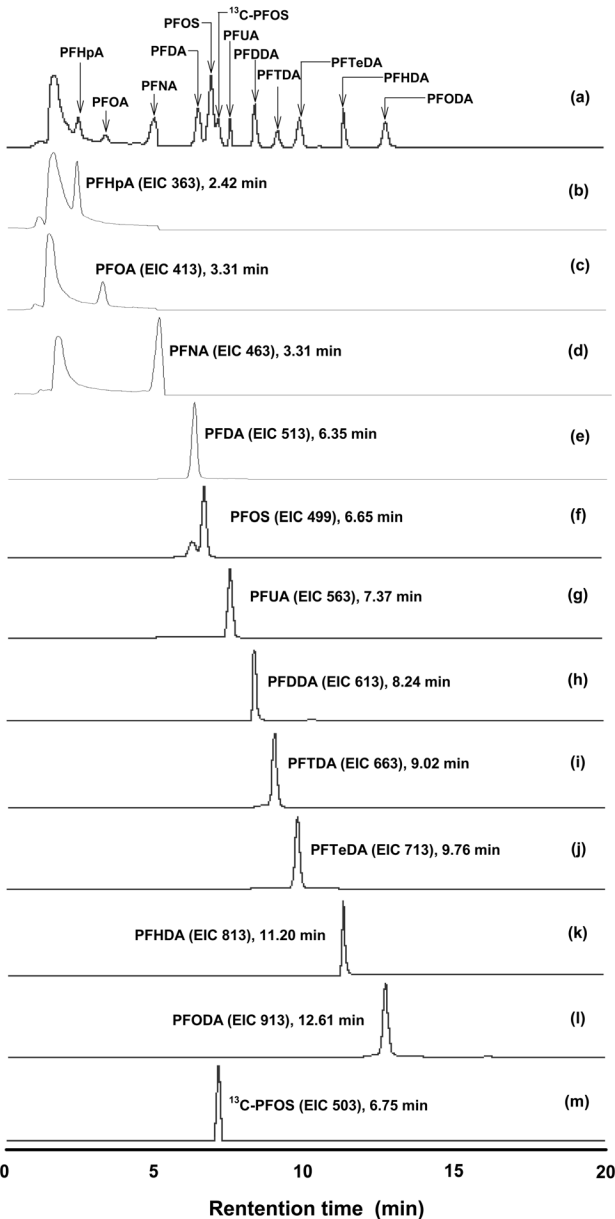


Fig. 4. TIC and EIC of 200 ng/L PFCs spiked in Maeri raw water ((a) TIC, (b-m) EIC).

SIM mode로 한번 filtering한 것을 EIC로 다시 filtering하기 때문에 시료수에 함유된 불순물들의 영향을 최소한도로 줄일 수 있다. PFCs 11종의 검량선의 상관계수(r^2)의 경우는 11종 모두 0.99 이상으로 나타났다.

3.2. 회수율, 정량한계 및 검출한계

Table 5에는 순수와 지표수에 PFCs 11종을 spiking하여 LC/MS와 on-line으로 연결된 SPE를 이용하여 hysphere-C18 cartridge로 부터의 PFCs 11종의 회수율 실험결과를 나타내었다. 각각의 시료에 투입된 농도는 25 ng/L와 200 ng/L로 투입하여 회수율 실험을 총 5회 하였다. 저조한 회수율을 보인 물질은 PFHpA와 PFOA였으며, 순수와 지표수에서 각각 $84.2 \pm 2.2\% \sim 85.2 \pm 1.6\%$ 와 $80.4 \pm 5.2\% \sim 81.2 \pm 3.4\%$ 및

Table 5. Summary of recovery results for PFCs

Compounds	Recovery ^{a)} , X±SD (%)			
	Deionized water		Surface water	
	25 ng/L	200 ng/L	25 ng/L	200 ng/L
PFHpA	85.2±1.6	84.2±2.2	80.4±5.2	81.2±3.4
PFOA	81.8±3.5	82.8±2.7	82.7±1.0	81.9±3.3
PFNA	100.7±6.3	99.8±1.5	98.1±3.5	97.6±2.9
PFDA	90.9±3.2	97.9±3.3	80.7±0.8	82.8±3.5
PFOS	108.2±3.4	105.7±5.2	105.6±1.9	101.2±1.9
PFUA	102.5±3.1	104.2±4.1	109.5±1.4	103.7±5.5
PFDDA	96.0±5.1	98.5±2.6	81.6±4.6	87.2±3.1
PFTDA	104.4±6.3	105.8±1.9	84.0±6.4	90.5±4.7
PFTeDA	97.3±2.2	99.2±3.1	97.8±5.6	98.6±3.8
PFHDA	97.0±1.5	98.5±4.0	101.2±4.0	99.7±2.6
PFODA	101.9±4.6	98.8±2.8	98.1±4.4	100.6±5.6

^{a)} Standard deviation for five determinations

$81.8 \pm 3.5\% \sim 82.8 \pm 2.7\%$ 와 $81.9 \pm 3.3\% \sim 82.7 \pm 1.0\%$ 을 나타내었다. 순수와 지표수에서 PFCs 11종의 회수율 범위는 각각 $81.8 \pm 3.5\% \sim 108.2 \pm 3.4\%$ 와 $80.4 \pm 5.2\% \sim 109.5 \pm 1.4\%$ 로 나타나 시료수의 matrix에 대한 어떠한 농도 의존성도 보이지 않았다. 최 등⁴²⁾의 SPE-LC-MS/MS를 이용한 7종의 PFCs의 수질분석 연구에서 사용한 SPE cartridge인 역상폴리머 계열인 HLB cartridge의 회수율도 80~106% 범위로 보고하고 있어, 본 연구와 유사한 결과를 보였다.

Hysphere-C18 cartridge의 MeOH를 사용한 pre-elution은 최종 LC/MS 분석을 위해 매우 깨끗한 추출물을 제공하였으며, PFCs 11종의 fragmented molecular ion (M-H)⁺의 형태를 띤 각각의 mass to charge ratio (m/z)는 SIM mode 분석에서 민감도를 향상시켰고, 검출한계(limit of detection, LOD)의 경우는 1.1~5.0 ng/L (n = 7, 3.143 × S.D.), 정량한계(limit of quantification, LOQ)는 3.6~15.9 ng/L (n = 7, 10 × S.D.)로 나타났다.

실험에 사용된 on-line용 SPE cartridge는 off-line용인 주사기형이나 디스크형과는 달리 크기가 작고 충전물 표면이 외부로 드러나 있지 않아 추출과정 중 건조해지지 않고, 충전물이 콤팩트하게 충전되어 있어 on-line 연결은 cartridge에 시료수를 loading 또는 추출 마지막 단계인 elution 과정 후 외부로 cartridge 표면이 노출되거나 분석시 컬럼 주입 전 시간 지연에 따른 손실을 줄일 수 있었다.

3.3. 낙동강 시료수 분석

실제 낙동강 시료를 대상으로 한 분석결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에 나타낸 (a)의 경우는 순수에 200 ng/L의 농도로 spiking하여 on-line SPE-LC/MSD 시스템을 이용하여 분석한 것이며, Fig. 5의 (b)와 (c)의 경우는 하수처리장들이 다량 위치하고 있어 다양한 미량유해물질들의 검출농도가 비교적 높은 것으로 보고⁴³⁾된 지류들(tributaries)인 진천천과 금호강 하류에서 채수한 시료수를 on-line SPE-LC/MSD 시스템을 이용하여 분석한 TIC이다. 실제 낙동강 시

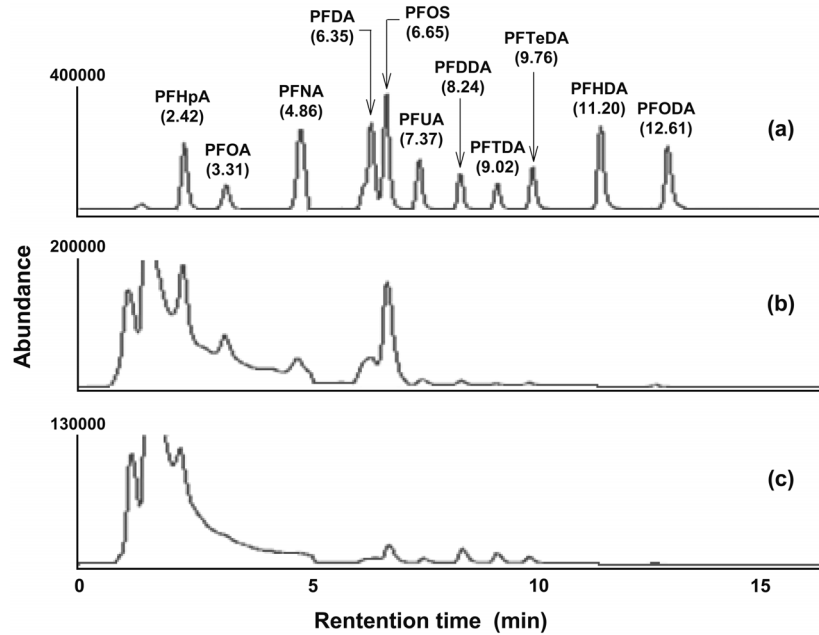


Fig. 5. Total ion chromatogram (TIC) of 200 ng/L PFCs spiked in DI water (a), Jincheon-cheon (b) and downstream of Kumho River (c).

Table 6. Detected concentrations of PFCs in the Nakdong River basin

(unit : ng/L)

Sampling site	PFASs				PFCAs							Total
	PFOS	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUA	PFDDA	PFTDA	PFTeDA	PFHDA	PFODA	
<i>Tributary</i>												
Gumho-down	16.4	103.1	44.4	ND	ND	12.7	36.9	29.2	27.0	ND	ND	269.7
Jincheon-cheon	223.4	155.6	204.6	18.3	29.6	19.4	16.5	5.7	5.5	ND	ND	678.6
<i>Main stream</i>												
Maeri	ND	ND	8.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	8.0

료수인 진천천과 금호강 하류 시료의 경우는 RT 1~5분 사이에 base line이 높게 나타나고 있으나 본 연구에서는 EIC mode로 정량하였기 때문에 분석시료의 정량 및 측정결과 값에는 영향을 미치지 않았다. 낙동강의 지류인 금호강 하류와 진천천 및 본류인 매리 원수를 분석·정량한 결과를 Table 6에 나타내었다. 지류인 금호강 하류와 진천천의 경우는 총 PFCs의 검출농도가 각각 269.7 ng/L와 678.6 ng/L로 나타나 비교적 높은 검출농도를 나타내었으며, 이는 주변에 위치한 하수처리장들의 방류수에서 유래된 것으로 판단된다. 본류인 매리의 경우는 진천천과 금호강 보다 훨씬 하류에 위치하고 있기 때문에 8 ng/L의 낮은 검출농도를 나타내었다.

금호강 하류의 경우는 PFHpA가 103.1 ng/L로 검출되어 가장 높은 검출농도를 나타내었으며, 다음으로 PFOA가 44.4 ng/L의 농도로 검출되었다. PFOS의 경우는 16.4 ng/L의 비교적 낮은 검출농도를 나타내었다. 진천천의 경우는 금호강 하류와는 달리 PFOS가 223.4 ng/L로 나타나 PFCs 11종중 가장 높은 검출농도를 나타내었고, 다음으로 PFOA가 204.6 ng/L 및 PFHpA가 155.6 ng/L로 나타났다. PFCs 11종중 PFHDA와 PFODA의 경우는 낙동강 지류 및 본류에서 검출되지 않았다. Fig. 6에는 금호강 하류, 진천천 및 매리에서 검

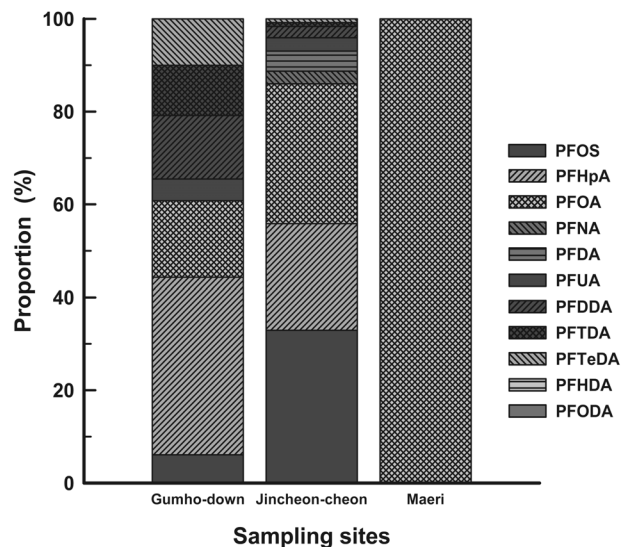


Fig. 6. The proportion of PFCs species in Nakdong river basin.

출된 PFCs에 대한 구성비율을 나타내었다. 낙동강 수계에서의 인공 사함물질의 검출 특성에 대해 연구한 서 등의 연구결과⁴³⁾에서 금호강 하류의 경우는 금호강 유역에 있는 8개 하수처리장의 영향을 받고 있으며, 진천천 지점의 경우

Table 7. PFOA and PFOS concentrations in surface waters reported in the referenced literature

Nation	Water source	PFOA (ng/L)	PFOS (ng/L)	Reference
Austria	River waters	<1.1~19	<4.0~35	44
Canada	Lake waters	0.5~37.6	1.3~38.1	34
China	Surface waters	ND~36.7	ND~394	45
Germany	Surface waters	<2~3640	<2~192	31,46
France	Orge River waters	9.4±0.6	17.4±2.2	47
Japan	Surface waters	ND~110	ND~612.2	48~51
United States	Surface waters	10~173	0.8~1090	52
Singapore	Surface waters	5.4~38.2	1.3~156.2	53
Switzerland	Glatt river water	7.0~7.6	43~60	54
Thailand	Chao Phraya River waters	16.54±2.10	4.29±0.19	55
South Korea	Nakdong River waters	8.0~204.6	ND~223.4	This study

하천유량의 대부분이 H 하수처리장 방류수로 유지되고 있다고 보고하고 있어 금호강과 진천천은 낙동강에 잔존하는 미량 오염물질들의 주 오염원으로 판단된다.

PFCs 중 PFOA와 PFOS에 대해 낙동강의 검출농도와 문헌에 보고된 외국의 검출현황을 간단히 비교한 것을 Table 7에 나타내었다. PFOA의 경우는 독일에서 3640 ng/L, 미국에서 173 ng/L, 일본에서 110 ng/L의 농도로 검출된 것으로 보고하고 있으며, 본 연구의 진천천에서는 204.6 ng/L로 검출되었다. 또한, PFOS의 경우는 미국에서 1090 ng/L, 일본에서 612.2 ng/L, 중국에서 394 ng/L의 최대 검출농도를 나타내었으며, 본 연구의 진천천에서는 223.4 ng/L 검출되어 하수처리장들이 위치하고 있는 지류들에서의 PFOA와 PFOS의 수질 오염이 외국에 비해 결코 안심할 수 있는 수준은 아닌 것으로 판단된다. 낙동강 본류인 매리의 경우는 10 ng/L 이하(PFOA)의 농도로 검출되어 진천천에 비해서는 매우 낮은 검출농도를 보였으나 낙동강 본류의 경우는 여러 지역의 상수원으로 이용되고 있기 때문에 주기적인 모니터링이 필요한 것으로 나타났다.

4. 결론

지표수와 같이 matrix가 있는 시료에서의 미량오염물질의 정확한 분석은 항상 어려운 과제로 제시된다. 본 연구는 어려운 분석에 한 가지 분석 대안을 제시하고자 한 것으로 기존의 고상추출(SPE) 과정을 분석장비인 LC/MSD에 on-line으로 연결함으로써 얻을 수 있는 장점들을 열거하였다. On-line 기법은 cartridge의 건조를 막아 target 물질의 손실을 최대한 억제하였으며 11종의 PFCs에 대해 실제 matrix가 있는 낙동강 원수를 이용한 실험에서 80.4±5.2%~109.5±1.4% 범위의 높은 회수율을 구할 수 있었다. 낙동강에서의 PFCs 분포를 조사한 결과 하수처리장 방류수의 영향을 받는 지역(진천천과 금호강 하류)은 고농도의 PFCs가 검출되었으며,

낙동강 하류의 매리원수에서는 검출농도가 급격히 감소하여 PFOA만 8.0 ng/L의 농도로 검출되었다. 외국의 PFCs 검출 현황을 보고한 연구결과들과 비교해 볼 때 낙동강으로 유입되는 진천천과 금호강의 경우는 비교적 높은 농도로 PFCs가 잔존하는 것으로 나타났다.

KSEE

참고문헌

1. Clara, M., Scheffknecht, C., Scharf, S., Weiss, S. and Gans, O., "Emissions of perfluorinated alkylated substances (PFAS) from point sources-identification of relevant branches," Proceedings of 2008 IWA World Water Congress, Vienna, Austria, (2008).
2. Lien, N. P. H., Fujii, S., Tanaka, S., Nozoe, M., Wirojanagud, W., Anton, A., Hai, H. T., Lindstrom, G., Hu, J. Y., Mohamed, M., Tasli, R., Guan, Y., Mizuno, T. and Suwana, K. B., "International surveys of PFOS (perfluorooctane sulfonate) PFOA (perfluorooctanoate) in surface water and tap water," Proceedings of 2008 IWA World Water Congress, Vienna, Austria, (2008).
3. Prevedouros, K., Cousins, I. T., Buck, R. C. and Korzeniowski, S. H., "Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates," *Environ. Sci. Technol.*, **40**(1), 32~44(2006).
4. Giesy, J. P. and Kannan, K., "Perfluorochemical surfactants in the environment," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 146~152 (2002).
5. Giesy, J. P. and Kannan, K., "Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife," *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 1339~1342(2001).
6. Loos, R., Locoro, G., Huber, T., Wollgast, J., Christoph, E. H., DeJager, A., Gawlik, B. M., Hanke, G., Umlauf, G. and Zaldivar, J. M., "Analysis of perfluorooctanoate (PFOA) and other perfluorinated compounds (PFCs) in the River Po watershed in N-Italy," *Chemosphere*, **71**, 306~313(2008).
7. Lin, A. Y., Panchangam, S. C. and Lo, C. C., "The impact of semiconductor, electronics and optoelectronic industries on downstream perfluorinated chemical contamination in Taiwanese rivers," *Environ. Pollut.*, **157**, 1365~1372(2009).
8. Kissa, E., *Fluorinated Surfactants: Synthesis, Properties, and Applications*, Marcel Dekker, New York, (1994).
9. Prevedouros, K., Cousins, I. T., Buck, R. C. and Korzeniowski, S. H., "Source, fate and transport of perfluorocarboxylates," *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 32~44(2006).
10. Kudo, N. and Kawashima, Y., "Toxicity and toxicokinetics of perfluorooctanoic acid in humans and animals," *J. Toxicol. Sci.*, **28**(2), 49~57(2003).
11. Giesy, J. P., Mabury, S. A., Martin, J. W., Kannan, K., Jones, P. D., Newsted, J. L. and Coady, K., "Perfluorinated compounds in the great lakes," *The Handbook of Environ. Chem.*, **5**, 391~438(2006).
12. Lau, C., Butenhoff, J. L. and Rogers, J. M., "The developmental toxicity of perfluoroalkyl acids and their derivatives,"

- Toxicol. Appl. Pharm.*, **198**, 231~241(2004).
13. Nakayama, S., Harada, K., Inoue, K., Sasaki, K., Seery, B., Saito, N., Koizumi, A., "Distributions of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) in Japan and their toxicities," *Environ. Sci.*, **12**, 293~313(2005).
 14. Martin, J. W., Mabury, S. A., Solomon, K. R. and Muir, D. C., "Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*)," *Environ. Toxicol. Chem.*, **22**, 196~204(2003).
 15. Martin, J. W., Solomon, K. R., Mabury, S. A. and Muir, D. C. G., "Dietary accumulation of perfluorinated acids in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*)," *Environ. Toxicol. Chem.*, **22**, 189~195(2003).
 16. Martin, J. W., Mabury, S. A., Smithwick, M. M., Hoekstra, P. F., Braune, B. M. and Muir, D. C. G., "Identification of long-chain perfluorinated acids in biota from the Canadian Arctic," *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 373~380(2004).
 17. Son, H. J., Yoo, S. J. and Roh, J. S., "Perfluorinated compounds; new challenge and problem," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **31**(12), 1151~1160(2009).
 18. Renner, R., "Growing concern over perfluorinated chemicals," *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 154~160(2001).
 19. Hekster, F., Laane, R. and de Voogt, P., "Environmental and toxicity effects of perfluoroalkylated substances," *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, **179**, 99~121(2003).
 20. Schultz, M. M., Barofsky, D. F. and Field, J. A., "Quantitative determination of fluorinated alkyl substances by large-volume-injection liquid chromatography tandem mass spectrometry-characterization of municipal wastewaters," *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 289~295(2006).
 21. Kennedy, G. L., Butenhoff, J. L., Olsen, G. W., O'Connor, J. C., Seacat, A. M. and Perkins, R. G., "The toxicology of perfluorooctanoate," *Crit. Rev. Toxicol.*, **34**, 351~384(2004).
 22. Lau, C., Anitole, K., Hodes, C., Lai, D., Pfahles-Hutchens, A. and Seed, J., "Perfluoroalkyl acids: a review of monitoring and toxicological findings," *Toxicol. Sci.*, **99**, 366~394(2007).
 23. Peden-Adams, M. M., Keller, J. M., EuDaly, J. G., Berger, J., Gilkeson, G. S. and Keil, D. E., "Suppression of humoral immunity in mice following exposure to perfluorooctane sulfonate," *Toxicol. Sci.*, **104**, 144~154(2008).
 24. Alzaga, R., Bayona, J. M., "Determination of perfluorocarboxylic acids in aqueous matrices by ion-pair solid-phase microextraction-in-port derivatization-gas chromatography-negative ion chemical ionization mass spectrometry," *J. Chromatogr. A*, **1042**, 155~162(2004).
 25. Boulanger, B., Vargo, J. D., Schnoor, J. L. and Hornbuckle, K. C., "Evaluation of perfluorooctane surfactants in a wastewater treatment system and in a commercial surface protection product," *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 5524~5530(2005).
 26. Hansen, K. J., Johnson, H. O., Eldridge, J. S., Butenhoff, J. L. and Dick, L. A., "Quantitative characterization of trace levels of PFOS and PFOA in the Tennessee River," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1681~1685(2002).
 27. So, M. K., Miyake, Y., Yeung, W. Y., Ho, Y. M., Taniyasu, S., Rostkowski, P., Yamashita, N., Zhou, B. S., Shi, X. J., Wang, J. X., Giesy, J. P., Yu, H. and Lam, P. K. S., "Perfluorinated compounds in the Pearl River and Yangtze River of China," *Chemosphere*, **68**, 2085~2095(2007).
 28. Moody, C. A., Hebert, G. N., Strauss, S. H., Field, J. A., "Occurrence and persistence of perfluorooctanesulfonate and other perfluorinated surfactants in groundwater at a fire-training area at Wurtsmith Air Force Base, Michigan, USA," *J. Environ. Monit.*, **5**, 341~345(2003).
 29. Schultz, M. M., Barofsky, D. F. and Field, J. A., "Quantitative determination of fluorotelomer sulfonates in groundwater by LC MS/MS," *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 1828~1835(2004).
 30. Harada, K., Saito, N., Sasaki, K., Inoue, K. and Koizumi, A., "Perfluorooctane sulfonate contamination of drinking water in the Tama River, Japan: estimated effects on resident serum levels," *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **71**, 31~36(2003).
 31. Skutlarek, D., Exner, M. and Farber, H., "Perfluorinated surfactants in surface and drinking water," *Environ. Sci. Pollut. Res. Intl.*, **13**(5), 299~307(2006).
 32. Loewen, M., Halldorson, T., Wang, F. and Tomy, G., "Fluorotelomer carboxylic acids and PFOS in rainwater from an urban center in Canada," *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 2944~2951(2005).
 33. Scott, B. F., Spencer, C., Mabury, S. A. and Muir, D. C. G., "Poly and perfluorinated carboxylates in North American precipitation," *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 7167~7174(2006).
 34. Furdui, V. I., Crozier, P. W., Reiner, E. J. and Mabury, S. A., "Trace level determination of perfluorinated compounds in water by direct injection," *Chemosphere*, **73**, S24~S30(2008).
 35. van Leeuwen, S. P. J., Swart, C. P., van der Veen, I. and de Boer, J., "Significant improvements in the analysis of perfluorinated compounds in water and fish: results from an interlaboratory method evaluation study," *J. Chromatogr. A*, **1216**, 401~409(2009).
 36. Moon, H. B., Kannan, K., Yun, S., An, Y. R., Choi, S. G., Park, J. Y., Kim, Z. G., Moon, D. Y. and Choi, H. G., "Perfluorinated compounds in minke whales (*Balaenoptera acutorostrata*) and long-beaked common dolphins (*Delphinus capensis*) from Korean coastal waters," *Marine Pollut. Bull.*, **60**, 1130~1135(2010).
 37. Kunacheva, C., Tanaka, S., Fujii, S., Boontanon, S. K., Mursirat, C., Wongwattana, T. and Shivakoti, B. R., "Mass flows of perfluorinated compounds (PFCs) in central wastewater treatment plants of industrial zones in Thailand," *Chemosphere*, **83**, 737~744(2011).
 38. Brooke, D., Footitt, A. and Nwaogu, T. A., Environmental Risk Evaluation Report: Perfluorooctane Sulfonate (PFOS), UK Environment Agency, (2004).
 39. http://en.wikipedia.org/wiki/Perfluorononanoic_acid
 40. Ternes, T. A., "Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers," *Water Res.*, **12**, 3245~3260(1998).
 41. Choi, K. J., Kim, S. G., Kim, C. W. and Kim, S. H., "Determination of antibiotic compounds in water by on-line SPE-

- LC/MSD,” *Chemosphere*, **66**, 977~984(2007).
42. Choi, J. W., Kim, J. H., Kim, Y. Y., and Chung, P. J., “Development of an analytical method for the determination of perfluorinated compounds by the assays of solid-phase extraction and LC-MS/MS,” *J. Kor.*, **11**(3), 222~231(2008).
 43. Seo, C. D., Son, H. J., Lee, I. S. and Oh, J. E., “Detection of synthetic musk compounds (SMCs) in Nakdong river basin,” *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **31**(12), 1151~1160(2009).
 44. Clara, M., Gans, O., Weiss, S., Sanz-Escribano, D., Scharf, S. and Scheffknecht, C., “Perfluorinated alkylated substances in the aquatic environment: an Austrian case study,” *Water Res.*, **43**, 4760~4768(2009).
 45. Yang, L., Zhu, L. and Liu, Z., “Occurrence and partition of perfluorinated compounds in water and sediment from Liao River and Taihu Lake, China,” *Chemosphere*, **83**, 806~814 (2011).
 46. Wilhelm, M., Bergmann, S. and Dieter, H. H., “Occurrence of perfluorinated compounds (PFCs) in drinking water of North Rhine-Westphalia, Germany and new approach to assess drinking water contamination by shorter-chained C4-C7 PFCs,” *Int. J. Hyg. Environ. Health*, **213**, 224~232(2010).
 47. Labadie, P. and Chevreuil, M., “Partitioning behavior of perfluorinated alkyl contaminants between water, sediment and fish in the Orge River (nearby Paris, France),” *Environ. Pollut.*, **159**, 391~397(2011).
 48. Takagi, S., Adachi, F., Miyano, K., Koizumi, Y., Tanaka, H., Mimura, M., Watanabe, I., Tanabe, S. and Kannan, K., “Perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanonate in raw and treated tap water from Osaka, Japan,” *Chemosphere*, **72**(10), 1409~1412(2008).
 49. Taniyasu, S., Kannan, K., Horii, Y. and Yamashita, N., “A survey of perfluorooctane sulfonate and related perfluorinated organic compounds in water, fish, birds, and humans from Japan,” *Environ. Sci. Technol.*, **37**(12), 2634~2639(2008).
 50. Senthilkumar, K., Ohi, E., Sajwan, K., Takasuga, T. and Kannan, K., “Perfluorinated compounds in river water, river sediment, market fish, and wildlife samples from Japan,” *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **79**, 427~431(2007).
 51. Zushi, Y., Takeda, T. and Masunaga, S., “Existence of non-point source of perfluorinated compounds and their loads in the Tsurumi River basin, Japan,” *Chemosphere*, **71**, 1566~1573(2008).
 52. Sinclair, E., Mayack, D. T., Roblee, K., Yamashita, N. and Kannan, K., “Occurrence of perfluoroalkyl surfactants in water, fish and birds from New York State,” *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **50**(3), 398~410(2006).
 53. Nguyen, V. T., Reinhard, M. and Karina, G. Y. H., “Occurrence and source characterization of perfluorochemicals in an urban watershed,” *Chemosphere*, **82**, 1277~1285(2011).
 54. Huset, C. A., Chiaia, A. C., Barofsky, D. F., Jonkers, N., Kohler, H. P. E., Giger, W. and Field, J. A., “Occurrence and mass flows of fluorochemicals in the Glatt Valley Watershed, Switzerland,” *Environ. Sci. Technol.*, **42**(17), 6369~6377(2008).
 55. Kunacheva, C., Fujii, S., Tanaka, S., Boontanon, S. K., Poothong, S., Wongwatthana, T. and Shivakoti, B. R., “Perfluorinated compounds contamination in tap water and bottled water in Bangkok, Thailand,” *Aqua*, **59**(5), 345~354(2010).