

과불화 화합물 (PFCs); 새로운 도전과 과제 Perfluorinated Compounds; New Challenge and Problem

손희종 † · 유수전 · 노재순
Hee-Jong Son † · Soo-Jeon Yoo · Jae-Soon Roh

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소
Water Quality Institute, Water authority, Busan

(2009년 8월 5일 접수, 2009년 12월 2일 채택)

ABSTRACT : Perfluorinated compounds (PFCs) have been recognized as emerging environmental pollutants and are widely distributed all over the world. These compounds are hardly degradable and cause bioaccumulation and biomagnification during present for a long time in the environment: thereby after adversely biota and human bodies. It is difficult to remove PFCs using conventional water/wastewater treatment because of resistant property to photodecomposition, biodegradation and chemical decomposition. Moreover, domestic literature data on the pollution of PFCs in rivers and lakes are limited. In this paper, species, sources and risk of PFCs as well as behavior properties in drinking water/wastewater and treatment processes are demonstrated to encourage the domestic concern about PFCs.

Key words : *Perfluorinated Compounds, Risk, Behavior, Treatment Process, Drinking Water, Wastewater*

요약 : 전세계적으로 과불화 화합물들에 의한 오염은 심각한 수준에 도달해 있다. 이들은 난분해성으로 환경에 장기간 머물며 생물축적 (bioaccumulation) 및 생물확대 (biomagnification)의 원인 물질로 인간과 동물들에게 심각한 피해를 유발한다. 또한, 이들은 광분해, 생물분해 및 화학적인 분해에도 매우 큰 내성을 가지고 있기 때문에 상·하수 처리공정에서 과불화 화합물에 대한 제거율이 낮다. 국내의 경우는 아직까지 주요 하천과 호수에서의 이들의 오염현황에 대한 변변한 조사나 연구보고도 없는 실정이다. 본 논문에서는 과불화 화합물들에 대한 국내에서의 관심을 고조시키기 위해 과불화 화합물의 종류 및 유래, 위해성, 상수와 하수에서의 거동 및 처리공정으로 나누어 과불화 화합물들에 대해 간략하게 기술하였다.

주제어 : 과불화 화합물, 위해성, 거동, 처리공정, 상수, 하수

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. PFCs는 1947년 3M사에서 생산하기 시작하여³⁾, 1951년 DuPont사에서 fluoropolymer의 제조에 사용한 이래로 지난 반세기 동안 전 세계적으로 생산·사용되어져 오고 있다.⁴⁾ 전세계적으로 PFCs의 생산량 및 사용량에 대한 자료는 보고된 바

없지만, 미국의 경우는 2000년도에 한 해에 5300톤 정도 생산되어 사용되었다.^{5,6)} PFCs는 매우 안정화된 물질로 난분해성이기 때문에 우리가 생활하는 환경 중에 널리 분포하여 잔존한다고 알려져 있다.⁷⁾ 국내에서도 전국의 주요하천, 호수 및 퇴적물에서 검출되는 것으로 보고되고 있다.^{8,9)} PFCs는 현재 잔류성 유기오염물질 (persistent organic pollutants, POPs)의 하나로 검토되고 있으며¹⁰⁾, 수많은 산업에 사용되고 있는 것에 비하면 환경에 미치는 연구에 대한 문헌이 너무 없는 실정이다. 따라서 본 지면을 통하여 PFCs가 어떤 물질들이고, 어떠한 경로로 우리에게 접근하여 위해성을 나타내며, 과연 대처방법은 어떤 것들이 있는지에 대해 소개하고자 한다.

† Corresponding author : E-mail : menuturk@hanmail.net Tel : 051-669-4625 Fax : 051-669-4609

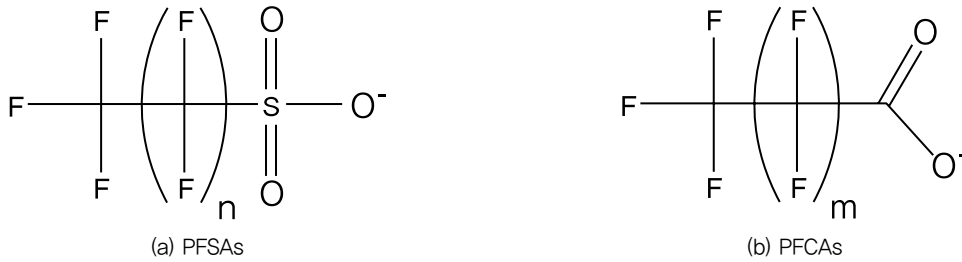


Fig. 1. Structure of PFSA and PFC

((a) n=3: perfluorobutyl sulfonate, n=5: perfluorohexyl sulfonate, n=7: perfluorooctyl sulfonate, (b) m=4: PFHxA, m=5: PFHpA, m=6: PFOA, m=7: PFNA, m=8: PFDA, m=9: PFUnDA, m=10: PFDoDA.).

2. 과불화 화합물의 종류 및 유래

PFCs는 Fig. 1에 나타내었듯이 크게 perfluorinated sulfonate (PFSA)류와 perfluorinated carboxylic acid (PFCA)류로 나뉜다.¹¹⁾ PFSA류는 perfluorobutyl 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 소수성 (hydrophobic) 및 소유성 (lipophobic)을 가지는 특성으로 인해 산업적으로 매우 다양한 용도로 사용되고 있는 물질로 중합체 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.^{12,13)} PFCs는 전 세계

적으로 광범위하게 사용되어져 오면서 우리가 생활하는 환경중으로 상당량이 유출되었고^{13,14)}, 그 결과 전 세계적으로 급속히 퍼지는 결과를 초래하였다.^{7,15)} 또한, PFCs는 일반적인 환경조건에서는 안정한 상태로 존재하며, 특히 PFOA와 PFOS는 가수분해, 광분해 및 생물분해에 대해 내성을 가지며¹⁶⁾, 자연 상태에서의 반감기 (half-life)가 41년 이상으로 보고되고 있다.¹⁷⁾ 따라서 환경중으로 유출된 PFCs는 상당한 기간 환경중에서 그들이 가지는 독성을 유지하며 잔류하며, 이러한 특성은 다중의 탄소-불소결합들에 의해 발생하는 안정화에 의해 유발된다.¹⁸⁾ Table 1에 과불화 화합물들의 구조 및 화학적 특성을 나타내었다.

3. 과불화 화합물의 위해성

PFCs는 난분해성으로 환경에 장기간 머물며 생물축적 (bioaccumulation) 및 생물확대 (biomagnification)의 원인이 되기 때문에 인간과 동물들에게 심각한 피해를 유발한다고 알려져 있다.^{21,22)} 특히, 사슬고리가 길어질수록

Table 1. Physicochemical properties of PFCs

Compounds	Formula	M.W. (g/mol)	CAS No.	Water solubility (mg/L)	pKa
<i>PFCAs</i>					
PFHxA	C ₆ HF ₁₁ O ₂	314	307-24-4	-	-
PFHpA	C ₇ HF ₁₃ O ₂	364	375-85-9	-	-
PFOA	C ₈ HF ₁₅ O ₂	414	335-67-1	3400 ¹⁹⁾	2.5 ³⁾
PFNA	C ₉ HF ₁₇ O ₂	464	375-95-1	9500 ²⁰⁾	2~3 ²⁰⁾
PFDA	C ₁₀ HF ₁₉ O ₂	514	335-76-2	-	-
PFUnDA	C ₁₁ HF ₂₁ O ₂	564	2058-94-8	-	-
PFDoDA	C ₁₂ HF ₂₃ O ₂	614	307-55-1	-	-
<i>PFSA</i> s					
PFBS	C ₄ HF ₉ SO ₃	300	29420-49-3	-	-
PFHxS	C ₆ HF ₁₃ SO ₃	400	3871-99-6	-	-
PFOS	C ₈ HF ₁₇ SO ₃	500	1763-23-1	570 ¹³⁾	-3.27 ¹⁹⁾



Fig. 2. 3D structure of PFOS.

생물축적성이 강하여 해양 생물이나 인간에서 주로 많이 검출되며, 발암성 또한 더 높은 것으로 보고되고 있다.^{23~25)} 인체에 유입된 PFCs가 완전히 제거되기 위해 4년 정도의 시간이 필요하다고 알려져 있다.⁵⁾

2003년과 2004년의 조사에 따르면 미국 시민의 99.7%의 혈액 내에서 평균 4 $\mu\text{g/L}$ 정도의 농도로 검출됐고²⁶⁾, 알래스카의 북극곰에게서도 발견될 정도로 광범위하게 동물과 인체 내에 축적돼 있다.⁷⁾

동물을 이용한 생체 위해성 평가에서 PFCs는 혈액 내의 단백질을 응고시키고, 환경호르몬과 같이 호르몬의 feed-back 시스템에 영향을 주며, 간독성, 발암, 발육장애, 임신장애 및 태아기형, 면역체계에 영향을 미치고, 성적인 발달을 지연시키며, 콜레스테롤 수치를 상승시켜 심장병이나 심장마비를 유발하며, 소수성과 소유성을 동시에 가지는 PFCs의 특성으로 인해 다른 POPs와는 달리 인체 내의 지방질에는 축적이 되지 않지만 혈액 단백질과 결합하는 특성으로 인해 간이나 콩팥에 축적되는 것으로 알려져 있다.^{27~32)}

PFCs에 대한 인체 노출 경로는 공기 중의 PFCs의 흡입과 PFCs로 오염된 음식이나 물의 섭취에 의한 것이며^{33~35)}, 환경 중에서 PFOS와 PFOA가 다른 PFCs에 비해 비교적 높은 농도로 검출되는 이유는 산업현장이나 하수처리장의 방류수에서 높은 농도로 존재하는 이유도 있으나 PFOS와 PFOA가 fluorotelomer alcohols (FTOHs)와 같은 다양한 PFCs 전구물질들의 최종 분해산물이기 때문이기도 하다.^{36,37)}

4. 상·하수에서의 거동

PFCs는 물에 대한 용해도가 매우 높아서¹³⁾ 다른 POPs

비해 폐수^{38,39)}, 지표수^{40,41)}, 지하수^{42,43)}, 수돗물^{14,44)} 및 빗물^{45,46)}에서 비교적 높은 농도로 검출된다. 오염원이 있는 지역의 PFCs의 농도는 50~10,000 ng/L인 반면 오염원이 없는 지역의 음용수에서는 일반적으로 수 ng/L 범위로 존재한다.^{14,44,47)}

강에서의 PFCs의 분포 및 현황을 조사한 여러 연구결과들에서 도시에 가까운 강 하류지역에서 검출된 PFCs의 종류와 농도가 월등히 높은 것으로 보고하고 있으며^{48~50)}, 이러한 이유는 하수처리장과 제조공장에서의 유출이 주된 이유이다.^{40,50)} 또한, 우천시엔 빗물이나 도로의 강우 유출수에서도 수백 ng/L의 PFCs가 유출되어 강으로 유입된다는 보고도 있다.^{45,46,51,52)}

수계에 존재하는 대부분의 PFCs는 산업현장에서 직접 강이나 하천으로 방류되거나 하·폐수 처리장에서 완전히 제거되지 못하고 방류수 중에 잔류하는 PFCs가 강이나 하천으로 방류되어 수계 내에 잔존하며, 산업현장에서의 유출도 PFCs의 환경 중으로 유출에 많은 부분을 차지한다. 반도체 생산 공정 중 광 석판인쇄 (photolithographic) 공정에서 발생한 PFOS 농도가 1650 mg/L로 나타나 반도체 생산공정도 PFCs의 주요 오염원인 것으로 보고되었다.⁵³⁾

하수처리장에서의 PFCs 거동은 유입되는 PFCs가 대부분 용존상태로 유입되며⁵⁴⁾ 특히, PFOS와 PFOA의 경우는 fluorotelomer sulfonates와 fluorotelomer alcohols과 같은 전구물질들의 생물분해에 기인하여 방류수에서 이들의 농도가 현저하게 증가하는 경우도 있다.^{29,54~56)} 또한, 사슬의 길이가 보다 긴 PFCA류들은 슬러지에 높은 비율로 분포한다.⁵⁵⁾

세계 각국에서의 하수처리장의 방류수, 지표수 및 먹는 물에서의 PFCs의 농도를 조사한 것을 Table 2에 나타내었다. 각 지역의 유입원에 따라 하수처리장의 방류수, 지표수 및 먹는 물에서의 PFCs의 종류와 농도는 매우 많은 차이를 보이고 있다. 특히, 오염원과 멀리 떨어진 곳의 지표수에서도 대기를 통하여 휘발성 전구물질들에 의해 오염이 발생한다.⁵⁶⁾ 국내의 경우도 시화호와 반월공단 지역 지표수에서의 PFCs의 오염도를 조사한 결과에서 PFOA가 최대 62 ng/L, PFOS가 최대 651 ng/L까지 검출되었었다.⁵⁷⁾

수돗물에서의 PFCs 분포 및 검출특성을 조사한 외국의 결과들을 살펴보면 일본 Osaka시의 수돗물에서의 PFOA와 PFOS의 검출현황을 조사한 Takagi 등의 연구결과⁵⁸⁾에서는 대부분의 수돗물에서 PFOS와 PFOA가 검출되었

Table 2. Summary of PFCs occurrence in wastewater, surface water and drinking water

Site and location	PFOA (ng/L)	PFOS (ng/L)	Other PFCs detected	Verification	Ref.
<i>Wastewater effluent</i>					
2 WWTPs (Catalonia, Spain)	<100~4,300	-	PFDA (50~8,170 ng/L)	Domestic and industrial influents	62)
WWTP (Iowa City, Iowa, USA)	22	26	N-EtFOSAA (3.6 ng/L)	Domestic influent	39)
10 WWTPs (USA)	3~97	1~130	PFBS, PFHxS, PFHxA, PFNA, PFDA, FOSA	Domestic, industrial and commercial influents	29)
6 WWTPs (New York, USA)	58~1,050	3~68	PFHxS, PFNA, PFDA, PFUnDA	Domestic, industrial and commercial influents	55)
4 WWTPs (Northern Bavaria, Germany)	5.7~250	2.4~195	-	Domestic, industrial and commercial influents	63)
9 WWTPs (Elbe river, Germany)	12.3~77.6	<0.06~82.2	PFBS, PFHxS, PFHpS, PFPA, PFHxA, PFHpA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTriDA, PFOSA	Domestic, industrial and commercial influents	64)
5 WWTPs (Kanto region, Japan)	12~68	49~640	PFNA, PFSA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTriDA	Domestic, industrial and commercial influents	52)
Reclaimed wastewater, 4 WWTPs (California, USA)	12~185	20~187	PFHxS, PFDS, PFHxA, PFHpA, PFNA, PFDA, FOSA, N-EtFOSAA	Domestic, industrial and commercial influents	65)
<i>Surface water</i>					
Tennessee river (USA) of fluorochemical manufacturing facility	Upstream: <25 Downstream: 25~513	Upstream: 17~53 Downstream: 30~140	-	Fluorochemical manufacturing facility	40)
Etobicoke Creek (Toronto, Ontario, Canada) upstream and downstream of fluorochemical spill over	timeUpstream: 0~33 Downstream: 0~10,600	Upstream: 0 Downstream: 0~995,000	PFHxS	Accidental spill of aqueous film-forming foams	42)
Lake Erie and Lake Ontario (USA), urban and remote locations	27~50	21~70	N-EtFOSAA, FOSA	Not stated	66)
River (Iowa City, Iowa, USA)	8.7	23	N-EtFOSAA (1.2 ng/L)	Wastewater effluent	39)
Remote lakes (Lake Superior, Minnesota, USA; Voyageurs National Park lakes, Canada)	0.1~0.7	0~1.2	PFHxA, PFHpA, PFNAA	Atmospheric deposition	67)
Urban waters (3 lakes in Minneapolis and Minnesota, USA)	0.5~19	2.4~47	PFHxA, PFHpA, PFNA, PFDA	Urban location, runoff and wastewater discharge	67)
Lake Michigan (USA)	0.3~3.4	0.9~3.1	PFHpA	Non-atmospheric sources	67)
Streams, lake in Shihwa and Banweol industrial areas (South Korea)	0.9~62	2.2~651	PFBS, PFHxS, FOSA, PFHxA, PFHpA, PFDA	Local industrial sources	57)
Surface waters of New York state (USA)	<0.5~7.4	<0.8~756	PFHxS	Industrial and municipal wastewater effluent	55)
Rhine river, Moehne river and heir tributaries (Germany)	Rhine: 2~48 Moehne: 11~33,900	Rhine: 2~26 Moehne: 2~5,900	PFBS, PFBA, PFPnA, PFHxA, PFHpA	Superficial run-off from waste materials applied to agricultural areas upstream, wastewater discharge	14)
Tributaries of the Pearl and Yangtze Rivers (China)	0.85~260	<0.01~99	PFBS, PFHxS, FOSA, PFHxA, PFHpA, PFNA, PFDA, PFUn	Industrial and municipal wastewater effluent	41)
European rivers including (Po, Rhine, Danube, Elbe, Oder, Seine and Loire)	Po: 200 Others: <0.65~23	-	PFHxA, PFHpA, PFNA	Fluoropolymer manufacturing facilities present in Po watershed, wastewater effluent and source for the other rivers	68)
Elbe river (15 sites, Germany)	2.8~9.6	0.5~2.9	PFBS, PFHxS, PFPA, PFHxA, PFHpA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFOS	Industrial and municipal wastewater effluent	64)
Roter Main river (4 sites, Germany)	10~23	1.7~16	-	Industrial and municipal wastewater effluent	69)
Constructed wetland receiving reclaimed wastewater (California, USA)	9~14	19~29	PFHxS, PFDS, PFHxA, PFHpA, PFNA, PFDA, FOSA, N-EtFOSAA	Wastewater effluent	65)
<i>Drinking water</i>					
4 cities (Japan)	-	0.1~51	-	Sourced from Tama River	44)
Ruhr area (Germany)	0~519	0~22	PFBS, PFBA, PFPnA, PFHxA, PFHpA	Sourced from rivers contaminated by land application of waste materials	14)
West Virginia, USA measured over 1984~2004	58~4800	-	-	Sourced from groundwater contaminated by nearby Dupont facility	70)

Table 3. The concentrations of PFCs in raw and tap water and the removal efficiencies of PFCs by drinking water treatment plants

Water source and drinking water treatment process	Concentration (ng/L)								Removal efficiency (%)			
	Raw water				Tap water				Summer		Winter	
	Summer		Winter		Summer		Winter		PFOS	PFOA	PFOS	PFOA
	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA
1) RW → RSF + O ₃ + AC + Cl ₂	0.87	19	3.2	58	2.8	15	1.6	35	-222	21	50	40
2) LW → RSF + AC + Cl ₂	4.6	67	4.5	92	0.16	6.9	0.1	4.1	97	90	98	96
3) RW → MF + Cl ₂	0.37	5.2	0.26	7.4	0.29	2.3	0.20	5.0	22	56	23	32
4) RW → RSF + Cl ₂	0.56	11	0.54	16	0.45	6.1	0.37	6.8	20	45	31	58
5) LW → RSF + Cl ₂	2.1	8.4	1.8	8.4	1.7	6.9	1.7	7.1	19	18	6	15
6) LW → RSF + Cl ₂	1.0	20	1.3	30	1.0	15	1.5	18	0	25	-15	40
7) GW → RSF + Cl ₂	6.1	58	3.4	30	7.0	40	3.4	23	-15	31	0	23
8) GW → RSF + Cl ₂	2.9	20	3.0	23	2.8	19	3.0	27	3	5	0	-17
9) LW → SSF + Cl ₂	2.7	28	1.8	32	2.3	21	1.9	19	15	25	-6	41

※ Water source - RW: River water, LW: Lake water, GW: Ground water

※ Treatment process - RSF: Rapid sand filtration, SSF: Slow sand filtration, MF: Membrane filtration, O₃: Ozonation, AC: Activated carbon treatment, Cl₂: Chlorination.

고, 각각 0.16~22 ng/L와 2.3~84 ng/L의 농도로 검출되었다고 보고하였다. 또한, 일본의 Kinki 지역의 수돗물에서의 PFOS와 PFOA의 분포 및 검출현황을 조사한 Saito 등⁵⁹⁾의 연구에서는 PFOS와 PFOA의 검출농도가 각각 1.1~12 ng/L와 5.4~40 ng/L로 보고하고 있다. 미국의 New Jersey주 수돗물에서도 PFOS와 PFOA가 각각 4.9~14 ng/L와 4.5~39 ng/L로 검출된다고 보고하고 있으며⁶⁰⁾, 유럽 이탈리아의 수돗물에서의 PFOS와 PFOA가 각각 6.2~9.7 ng/L와 1.0~2.9 ng/L로 검출된다고 보고하고 있다.⁶¹⁾ Table 3에는 일본 Osaka시 정수장들의 유입원수와 처리수를 대상으로 계절별, 수원별, 정수처리 공정별로 PFCs의 검출농도 및 제거율을 조사한 자료를 인용하였다.⁵⁸⁾ 활성탄 흡착공정을 채택한 2)번 공정의 경우는 1년에 1회에서 2회 정도 활성탄을 교체하여 활성탄 흡착으로 인해 PFCs가 90% 이상 제거되었고, 다른 정수처리 공정들에서는 PFOS의 경우 하절기에 -222%~22%, 동절기에 -15%~50%의 제거율을 나타내었고, PFOA는 하절기에 5%~56%, 동절기에 -17%~58%의 제거율을 나타내었다. 대부분의 정수처리 공정들에서 50% 이하의 제거율을 나타내었고, - 제거율을 보인 경우는 원수중에 함유된 PFOS와 PFOA 전구물질이 정수공정으로 유입되어 정수처리 과정 중에서 PFOA와 PFOS의 생성으로 인해 처리수에서 일시적으로 농도가 증가된 것으로 나타났다.

5. 상·하수에서의 처리 공정

PFCs는 매우 안정화된 구조로 되어 있기 때문에 난분해성으로 기존의 생물학적 처리공정과 산화공정에 의해서 분해·제거가 어려운 것으로 알려져 있다.^{71,72)} 또한, 물리·화학적 처리방법에 의한 PFCs의 제거에 관한 문헌 자료는 거의 없다. 최근의 여러 연구결과들에서 이온교환수지, 제올라이트 및 활성탄 등을 이용하여 PFCs 제거에 대한 연구를 수행하였다.^{73~75)} 활성탄 흡착의 경우 GAC (granular activated carbon) 공정 보다는 PAC (powder activated carbon)를 이용한 경우가 훨씬 PFCs 제거에 효과적으로 나타났고, 그 이유는 PAC의 경우 흡착제 크기가 GAC 보다 작기 때문에 흡착속도가 GAC 보다 40배 정도 단축되어 빠른 시간내에 흡착제거가 가능하다고 보고하였다.⁷⁵⁾ 또한, Ochoa-Herrera와 Sierra-Alvarez⁷⁴⁾는 PFCs 제거에 있어서 GAC 흡착공정도 효율적인 공정으로 평가하였으며, PFOS와 PFOA에 대한 흡착용량이 각각 182 mg/g GAC와 57 mg/g GAC로 나타나 PFOS가 활성탄 흡착으로 제거가 더 용이하며, 이것은 PFCs의 탄소고리의 길이가 길어질수록 활성탄에 대한 흡착력이 증가하고, 탄소고리의 길이가 동일할 때는 carboxyl 치환기 보다 sulfone 치환기에 대한 활성탄의 흡착력이 더 강하기 때문인 것으로 보고하고 있다.⁷⁶⁾

제올라이트를 이용한 PFCs의 흡착제거에서는 제올라이트의 실리카 (Si) 함량이 높을수록 PFCs의 흡착용량이 증가한다고 보고하고 있으며, 제올라이트의 경우 활성탄 보다는 PFCs에 대한 흡착용량이 작은 것으로 보고하였다.⁷⁴⁾ 또한, 초음파 및 UV 조사 (irradiation)를 이용한

제거법에 대해서도 현재 연구가 진행되고 있으며^{77,78)} 최근에는 나노막 (NF)과 역삼투막 (RO)을 이용한 PFCs의 제거 연구도 많이 진행중이다.⁷⁹⁾

6. 결론

앞에서 언급하였듯이 PFCs는 난분해성이고 잔류성이 강한 물질들이기 때문에 국내의 경우도 주요 하천과 호소 등에 상당량이 존재할 것으로 판단된다. 외국의 경우 환경 중에서의 오염 현황 조사 및 각 산업공정에서의 사용량을 정량화하기 위한 조사를 이미 시작하였으며, PFCs의 인체에 대한 잠재적 위험성뿐만 아니라 상수나 하수처리 공정에서의 PFCs 제거기술에 관한 다양한 연구도 활발히 진행하고 있다. 특히 몇몇 선진국에서는 PFCs를 대체할 수 있는 친환경적인 화학물질들이 개발되고 있으며, 또한, PFCs의 사용규제 및 사용금지에 관한 법규 제정도 고려하고 있는 상태이다.

그러나 국내의 경우 PFCs에 대해 전국 주요하천과 오염원들에 대한 모니터링 결과도 전무한 실정이다. 따라서 각 상수원에 대한 PFCs에 대한 오염도 평가뿐만 아니라 오염원에 대한 조사도 심도 있게 진행되어야 할 것이다. 특히, 수돗물을 생산하는 정수처리 공정에서의 PFCs에 대한 거동과 명확한 제거 메카니즘을 밝히는 것 또한 급선무이다.

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. Renner, R., "Concerns over common perfluorinated surfactant," *Environ. Sci. Technol.* **37**(11), 201~202(2003).
6. US EPA, "Perfluorooctyl sulfonates: proposed significant new use rule," *Fed. Regis.*, **65**, 62319~62333(2000).
7. Giesy, J. P. and Kannan, K., "Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife," *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 1339~1342(2001).
8. 강조해, 조현서, 이대인, 유영석, 조천래, "전국 주요하천 및 호소의 수질 및 퇴적물의 PFOS 및 PFCs의 농도분포," 한국환경과학회 춘계학술연구발표회 발표논문집, pp. 247~248(2006).
9. 조경덕, 손현석, 신미연, "LC/MS/MS를 이용한 서울시 하수처리장 방류수 및 한강 내의 PFOA, PFOS의 잔류량 조사," 대한환경공학회 추계학술연구발표회 발표논문집, (2007).
10. 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).
11. 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).
12. Kissa, E., *Fluorinated Surfactants: Synthesis, Properties, and Applications*, Marcel Dekker, New York, (1994).
13. 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).
14. Skutlarek, D., Exner, M., and Farber, H., "Perfluorinated surfactants in surface and drinking water," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **13**(5), 299~307(2006).
15. Tomy, G. T., Budakowski, W. R., Halldorson, T., Helm, P. A., Stern, G. A., and Friesen, K., "Fluorinated organic compounds in an eastern Arctic marine food web," *Environ.*

- Sci. Technol.*, **38**, 6475~6481(2004).
16. Kudo, N. and Kawashima, Y., "Toxicity and toxicokinetics of perfluorooctanoic acid in humans and animals," *J. Toxicol. Sci.* **28**(2), 49~57(2003).
 17. 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 Environmental Chemistry*, **5**, 391~438(2006).
 18. Lemal, D. M., "Perspective on fluorocarbon chemistry," *J. Org. Chem.*, **69**(1), 1~11(2004).
 19. Brooke, D., Footitt, A., and Nwaogu, T. A., *Environmental Risk Evaluation Report: Perfluorooctane Sulfonate (PFOS)*, UK Environment Agency, (2004).
 20. http://en.wikipedia.org/wiki/Perfluorononanoic_acid
 21. 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).
 22. 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).
 23. 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).
 24. 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).
 25. 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).
 26. Calafat, A. M., Wong, L. Y., Kuklenyik, Z., Reidy, J. A., and Needham, L. L., "Polyfluoroalkyl chemicals in the U.S. population: data from the National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES) 2003-2004 and comparisons with NHANES 1999-2000," *Environ. Health Perspect.* **115**(11), 1596~1602(2007).
 27. Renner, R., "Growing concern over perfluorinated chemicals," *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 154~160(2001).
 28. Hekster, F., Laane, R., and de Voogt, P., "Environmental and toxicity effects of perfluoroalkylated substances," *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* **179**, 99~121(2003).
 29. 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).
 30. 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).
 31. 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).
 32. 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).
 33. Kärman, A., Harada, K. H., Inoue, K., Takasuga, T., Ohi, E., and Koizumi, A., "Relationship between dietary exposure and serum perfluorochemical (PFC) levels-A case study," *Environ. Int.*, **35**, 712~717(2009).
 34. Tittlemier, S. A., Pepper, K., Seymour, C., Moisey, J., Bronson, R., and Cao, X. L., "Dietary exposure of Canadians to perfluorinated carboxylates and perfluorooctane sulfonate via consumption of meat, fish, fast food, and food items prepared in their packing," *J. Agric. Food Chem.*, **55**, 3203~3210(2007).
 35. Ericson, I., Martí-Cid, R., Nadal, M., van Bavel, B., Lindström, G., and Domingo, J. L., "Human exposure to perfluorinated chemicals through the diet: intake of perfluorinated compounds in foods from the Catalan (Spain) market," *J. Agric. Food Chem.*, **56**, 1787~1794(2008).
 36. Ellis, D. A., Mabury, S. A., Martin, J. W., and Muir, D. C. G., "Thermolysis of fluoropolymers as a potential source of halogenated organic acids in the environment," *Nature*, **412**, 321~324(2001).
 37. Dinglasan, M. J., Ye, Y., Edwards, E. A., and Mabury, S. A., "Fluorotelomer alcohol biodegradation yields poly- and perfluorinated acids," *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 2857~2864(2004).
 38. Alzaga, R., Bayona, J. M., "Determination of perfluoro

- carboxylic 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).
39. 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).
40. 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).
41. 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).
42. 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).
43. Schultz, M. M., Barofsky, D. F., and Field, J. A., "Quantitative determination of fluorotelomer sulfonates in groundwater by LCMS/MS," *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 1828~1835(2004).
44. 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).
45. 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).
46. 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).
47. Emmett, E. A., Shofer, F. S., Zhang, H., Freeman, D., Desai, C., and Shaw, L. M., "Community exposure to perfluorooctanoate: relationships between serum concentrations and exposure sources," *J. Occup. Environ. Med.*, **48**, 759~770(2006).
48. Saito, N., Sasaki, K., Nakatome, K., Harada, K., Yoshinaga, T., and Koizumi, A., "Perfluorooctane sulfonate concentrations in surface water in Japan," *Arch. Environ. Con. Tox.*, **45**, 149~158(2003).
49. Kim, S. K. and Kannan, K., "Perfluorinated acids in air, rain, snow, surface runoff, and lakes: Relative importance of pathways to contamination of urban lakes," *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 8328~8334(2007).
50. Murakami, M., Imamura, E., Shinohara, H., Kiri, K., Muramatsu, Y., Harada, A., and Takada, H., "Occurrence and sources of perfluorinated surfactants in rivers in Japan," *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 6566~6572(2008).
51. Zhshi, Y., Takeda, T., and Masunaga, S., "Existence of nonpoint source of perfluorinated compounds and their loads in the Tsurumi River basin, Japan," *Chemosphere*, **71**, 1566~1573(2008).
52. Murakami, M., Shinohara, H., and Takada, H., "Evaluation of wastewater and street runoff as sources of perfluorinated surfactants (PFSS)," *Chemosphere*, **74**, 487~493(2009).
53. Tang, C. Y. Y., Fu, Q. S., Robertson, A. P., Criddle, C. S., and Leckie, J. O., "Use of reverse osmosis membranes to remove perfluorooctane sulfonate (PFOS) from semiconductor wastewater," *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 7343~7349(2006).
54. Schultz, M. M., Higgins, C. P., Huset, C. A., Luthy, R. G., Barofsky, D. F., and Field, J. A., "Fluorochemical mass flows in a municipal wastewater treatment facility," *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 7350~7357(2006).
55. Sinclair, E., and Kannan, K., "Mass loading and fate of perfluoroalkyl surfactants in wastewater treatment plants," *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 1408~1414(2006).
56. Loganathan, B. G., Sajwan, K. S., Sinclair, E., Kumar, K. S., and Kannan, K., "Perfluoroalkyl sulfonates and perfluorocarboxylates in two wastewater treatment facilities in Kentucky and Georgia," *Water Res.*, **41**, 4611~4620(2007).
57. Rostkowski, P., Yamashita, N., So, I. M. K., Taniyasu, S., Lam, P. K. S., Falandysz, J., Lee, K. T., Kim, S. K., Khim, J. S., Im, S. H., Newsted, J. L., Jones, P. D., Kannan, K., and Giesy, J.P., "Perfluorinated compounds in streams of the Shihwa industrial zone and Lake Shihwa, South Korea,"

- Environ. Toxicol. Chem.*, **25**, 2374~2380(2006).
58. 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**, 1409~1412(2008).
 59. Saito, N., Harada, K., Inoue, K., Sasaki, K., Yoshinaga, T., and Koizumi, A., "Perfluorooctanate and perfluorooctane sulfonate concentrations in surface water in Japan," *J. Occup. Health*, **46**, 49~59(2004).
 60. New Jersey Department of Environmental Protection Division of Water Supply, *Determination of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) in Aqueous Samples*, January (2007).
 61. Loos, R., Wollgast, J., Huber, T., and Hanke, G., "Polar herbicides, pharmaceutical products, perfluorooctanesulfonate (PFOS), perfluorooctanoate (PFOA), and nonylphenol and its carboxylates and ethoxylates in surface and tap waters around Lake Maggiore in Northern Italy," *Anal. Bioanal. Chem.* **387**, 1469~1478(2007).
 62. Alzaga, R., and 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).
 63. Becker, A. M., Gerstmann, S., and Frank, H., "Perfluorooctane surfactants in waste waters, the major source of river pollution," *Chemosphere*, **72**, 115~121(2008).
 64. Ahrens, L., Felizeter, S., Sturm, R., Xie, Z., and Ebinghaus, R., "Polyfluorinated compounds in waste water treatment plant effluents and surface waters along the River Elbe, Germany," *Marine Pollut. Bull.*, in press.
 65. Plumlee, M. H., Larabee, J., and Reinhard, M., "Perfluorochemicals in water reuse," *Chemosphere*, **72**, 1541~1547(2008).
 66. Boulanger, B., Vargo, J., Schnoor, J. L., and Hornbuckle, K. C., "Detection of perfluorooctane surfactants in great lakes water," *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 4064~4070(2004).
 67. Simcik, M. F. and Dorweiler, K. J., "Ratio of perfluorochemical concentrations as a tracer of atmospheric deposition to surface waters," *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 8678~8683(2005).
 68. McLachlan, M. S., Holmstrom, K. E., Reth, M., and Berger, U., "Riverine discharge of perfluorinated carboxylates from the European continent," *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 7260~7265(2007).
 69. Becker, A. M., Gerstmann, S., and Frank, H., "Perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in the sediment of the Roter Main river, Bayreuth, Germany," *Environ. Pollut.*, **156**, 818~820(2008).
 70. Paustenbach, D. J., Panko, J. M., Scott, P. K., and Unice, K. M., "A methodology for estimating human exposure to perfluorooctanoic acid (PFOA): a retrospective exposure assessment of a community (1951-2003)," *J. Toxicol. Environ. Health A*, **70**, 28~57(2007).
 71. Key, B. D., Howell, R. D., and Criddle, C. S., "Defluorination of organofluorine sulfur compounds by *Pseudomonas* sp. strain D2," *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2283~2287(1998).
 72. Schroder, H. F. and Meesters, R. J. W., "Stability of fluorinated surfactants in advanced oxidation processes-a follow up of degradation products using flow injection-mass spectrometry, liquid chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-multiple stage mass spectrometry," *J. Chromatogr. A*, **1082**, 110~119(2005).
 73. Lampert, D. J., Frisch, M. A., and Speitel Jr., G.E., "Removal of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate from wastewater by ion exchange," *Pract. Periodical Haz., Toxic, and Radioactive Waste Mgmt.*, **11**, 60~68(2007).
 74. Ochoa-Herrera, V. and Sierra-Alvarez, R., "Removal of perfluorinated surfactants by sorption onto granular activated carbon, zeolite and sludge," *Chemosphere*, **72**, 1588~1593(2008).
 75. Yu, Q., Zhang, R., Deng, S., Huang, J., and Yu, G., "Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: Kinetic and isotherm study," *Water Res.*, **43**, 1150~1158(2009).
 76. Higgins, C. P. and Kuthy, R. G., "Sorption of perfluorinated surfactants on sediments," *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 7251~7256(2006).
 77. Moriwaki, H., Takagi, Y., Tanaka, M., Tsuruho, K., Okitsu, K., and Maeda, Y., "Sonochemical decomposition of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid," *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 3388~3392(2005).

78. Yamamoto, T., Noma, Y., Sakai, S. I., and Shibata, Y.,
“Photodegradation of perfluorooctane sulfonate by UV
irradiation in water and alkaline 2-propanol,” *Environ. Sci.
Technol.* **41**, 5660~5665(2007).
79. Tang, C. Y. Y., Fu, Q. S., Criddle, C. S., and Leckie, J. O.,

“Effect of flux (transmembrane pressure) and membrane
properties on fouling and rejection of reverse osmosis and
nanofiltration membranes treating perfluorooctane sulfonate
containing wastewater,” *Environ. Sci. Technol.* **41**, 2008~
2014(2007).