

낙동강 수계에서의 과불화 화합물(PFCs) 검출 특성 Detection of Perfluorinated Compounds (PFCs) in Nakdong River Basin

손희종[†] · 황영도 · 염훈식 · 최진택 · 권기원
Hee-Jong Son[†] · Young-Do Hwang · Hoon-Sik Yoom · Jin-Taek Choi · Ki-Won Kwon

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소
Water Quality Institute, Water Authority, Busan

(2011년 9월 29일 접수, 2013년 2월 8일 채택)

Abstract : The aims of this study were to investigate and confirm the occurrence and distribution patterns of perfluorinated compounds (PFCs) in Nakdong River basin (mainstream and its tributaries). 7 (PFOS, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA and PFDoDA) out of 11 PFCs were detected in 29 sampling sites and PFOA and PFHpA were predominant compounds in upstream, but PFUnDA, PFDoDA and PFOS were predominant compounds in middle stream of Nakdong River basin. The total concentration levels of PFCs on February 2009 and on August 2009 in surface water samples ranged from 4.3. to 1168.2 ng/L and 16.4 to 627.8 ng/L, respectively. The highest concentration level of PFCs in the mainstream and tributaries in Nakdong River were Goryeong and Jincheon-cheon, respectively. The sewage treatment plants (STPs) along the river affect the PFCs levels in river and the PFCs levels decreased with downstream because of dilution effects.

Key Words : Perfluorinated Compounds, PFOA, PFOS, Nakdong River Basin, Detection

요약 : 낙동강 수계에서의 과불화 화합물(PFCs)들의 검출현황을 조사한 결과, PFOS, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA 및 PFDoDA와 같은 7종의 PFCs가 본류 및 지류에서 검출되었다. 낙동강 수계에서 검출된 PFCs의 구성비율을 조사한 결과, 중류 부근에서는 PFOA와 PFHpA가 50% 이상을 차지하여 가장 높게 나타났고, 하류로 갈수록 PFUnDA, PFDoDA 및 PFOS의 비율이 증가하였다. 낙동강 본류에서 가장 높은 검출농도를 나타낸 지점은 고령지점(고령교)으로 2월과 8월에 각각 259.5 ng/L와 132.6 ng/L가 검출되었고, 지류에서는 진천천 지점으로 2월에 1168.2 ng/L와 8월에 627.8 ng/L의 검출농도를 나타내었다. PFCs는 낙동강 상류부근에서는 거의 검출되지 않았으나 중류부근인 구미 지점부터 하수처리장 방류수의 영향을 받아서 농도가 증가하였고, 금호강과 진천천(hot spot)의 영향을 많이 받는 고령지점에서 최대농도를 나타낸 후 하류로 갈수록 희석효과에 의해 농도가 점점 감소하였다.

주제어 : 과불화화합물, PFOA, PFOS, 낙동강 수계, 검출

1. 서론

최근 분석기술의 발달로 인해 정수처리 분야에서는 다양한 신종 오염물질들을 맞이하고 있다. 현재 이러한 움직임을 주도하는 물질이 과불화 화합물(perfluorinated compounds, PFCs)이다. PFCs는 1947년 3M사에서 생산하기 시작하여,¹⁾ 1951년 DuPont사에서 fluoropolymer의 제조에 사용한 이래로 지난 반세기 동안 전 세계적으로 생산·사용되어져 오고 있다.²⁾ 이들은 매우 안정화된 물질로 난분해성이기 때문에 우리가 생활하는 환경 중에 널리 분포하여 잔존한다고 알려져 있으며,³⁾ 현재 잔류성 유기오염물질(persistent organic pollutants, POPs)의 하나로 검토되고 있다.⁴⁾



PFCs는 크게 perfluorinated sulfonate (PFSA)류와 perfluorinated carboxylic acid (PFCA)류로 나뉜다.⁵⁾ 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), perfluorotridecanoic acid (PFTrDA), perfluorotetradecanoic acid (PFTeDA), perfluorohexadecanoic acid (PFHxDA) 및 perfluorooctadecanoic acid (PFOcDA) 등이 있다.⁵⁾

PFCs는 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.^{6,7)} 이들은 일반적인 환경조건에서는 안정한 상태로 존재하며, 특히 PFOA와 PFOS는 가수분해, 광분해 및 생물분해에 대해 내성을 가지며,⁸⁾ 자연 상태에서의 반감기(half-life)가 41년 이상으로 보고되고 있다.⁹⁾ 따라서 환경중에 장기간 머물며 생물축적(bioaccumulation) 및 생물확대(biomagnification)의 원인이 되기 때문에 인간과 동물들에게 심각한 피해를 유발하며^{10,11)} 특히, 사슬고리가 길어질수록 생물축적성이 강하여 해양 생물이나 인간에서 주로 많이 검출되며, 발암성

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

Table 1. Physicochemical properties of PFCs used in this study

| 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 ⁴⁰⁾ | 2.5 ¹⁾ |  |
| PFNA | C ₈ F ₁₇ COOH | 464.1 | 375-95-1 | 9,500 ⁴¹⁾ | 2~3 ⁴¹⁾ | |
| PFDA | C ₉ F ₁₉ COOH | 514.1 | 335-76-2 | - | - | |
| PFUnDA | C ₁₀ F ₂₁ COOH | 564.1 | 2058-94-8 | - | - | |
| PFDoDA | C ₁₁ F ₂₃ COOH | 614.1 | 307-55-1 | - | - | |
| PFTrDA | C ₁₂ F ₂₅ COOH | 664.1 | 72629-94-8 | - | - | |
| PFTeDA | C ₁₃ F ₂₇ COOH | 714.1 | 376-06-7 | - | - | |
| PFHxDA | C ₁₅ F ₂₉ COOH | 814.1 | 67905-19-5 | - | - | |
| PFocDA | C ₁₇ F ₃₁ COOH | 914.1 | 16517-11-6 | - | - | |
| <i>PFSA</i> s | | | | | | |
| PFOS | C ₈ HF ₁₇ SO ₃ | 499.1 | 2795-39-3 | 570 ⁷⁾ | -3.27 ⁴⁰⁾ |  |

또한 더 높은 것으로 보고되고 있다.¹²⁻¹⁵⁾

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.¹⁵⁻²¹⁾ PFCs는 물에 대한 용해도가 매우 높아서⁷⁾ 다른 POPs 비해 폐수,^{22,23)} 지표수,^{24,25)} 지하수,^{26,27)} 수돗물^{28,29)} 및 빗물^{30,31)}에서 비교적 높은 농도로 검출된다고 보고하고 있다.

강에서의 PFCs의 분포 및 현황을 조사한 여러 연구결과들에서 도시에 가까운 강 하류지역에서 검출된 PFCs의 종류와 농도가 월등히 높은 것으로 보고하고 있다.³²⁻³⁴⁾ 이러한 이유는 하수처리장과 산업체 제조공장에서의 유출이 주된 이유이며,^{24,34,35)} 우천시에 빗물이나 도로의 강우 유출수에서도 수백 ng/L의 PFCs가 유출되어 강으로 유입된다.^{30,36,37)} 또한, 하수처리장에서 PFOS와 PFOA의 경우 fluorotelomer sulfonates와 fluorotelomer alcohols과 같은 전구물질들의 생물분해에 기인하여 방류수에서 이들의 농도가 현저하게 증가하는 경우도 있다.^{38,39)}

본 연구에서는 많은 하수처리장과 다양한 산업시설들이 위치하고 있는 낙동강 수계의 본류 및 지천들을 중심으로 PFCs 11종에 대한 수환경에서의 잔류성 평가 및 물질별 검출 특성을 외국의 경우와 비교·분석하여 향후 PFCs의 관리방안 마련을 위한 기초자료를 제공하고자 한다.

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 (PFUnDA, 95%), perfluorododecanoic acid (PFDoDA, 95%), perfluorotridecanoic acid (PFTrDA, 97%), perfluorotetradecanoic acid (PFTeDA, 97%)는 Sigma-aldrich사에서 구매하였으며, perfluorohexadecanoic acid (PFHxDA, 95%), perfluorooctadecanoic acid (PFocDA, 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. 분석대상 물질인 PFCs 11종에 대한 물성치는 Table 1과 같으며, 이들 화합물의 분자구조는 PFOS와 PFOA의 기본구조에서 탄소와 불소의 개수만 달라지기 때문에 이들의 분자구조만 대표적으로 도시하였다.

2.1.2. 낙동강 수계 시료채수 지점

시료는 2009년 2월과 8월에 2번 채수하였으며, 깨끗이 세척한 1 L 용량의 갈색 유리병에 채수한 후 시료의 변질을 막기 위해 분석 전까지 4℃로 냉장 보관하였다. 시료채수 지점은 낙동강 본류 14개 지점과 지류 15개 지점을 선택하여 채수하였으며, Fig. 1에 채수지점인 29개 지점을 간략히 나타내었고, 본류 채수지점은 ■, 지류 채수지점은 ●로 나타내었다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 시료 전처리

모든 샘플은 고체상 추출(solid phase extraction, SPE) 장치로 농축하기 전에 0.2 μm 멤브레인 필터(Millipore, USA)

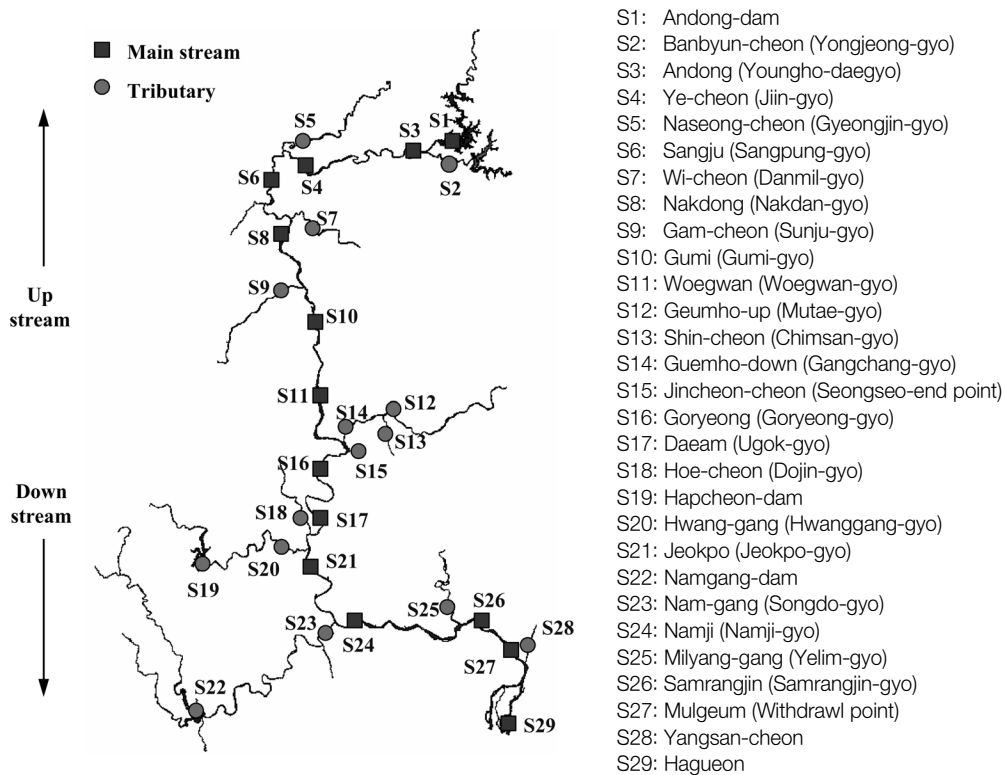


Fig. 1. Description of the sampling sites in Nakdong River basin.

로 여과하여 입자성 불순물을 제거하였으며, 수중의 잔류 금속을 킬레이트화 하기 위한 전처리로 여액 50 mL 당 0.2 mL의 5% Na₂EDTA 용액을 첨가한 후 40% 황산용액을 사용하여 시료수의 pH를 3 이하로 조절하였다.⁴²⁾

2.2.2. PFCs 추출 및 농축⁴³⁾

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 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 conditioning하였다. 시료수 10 mL를 2 mL/min의 유속으로 cartridge를 통과시켰으며, 추출시에는 5 mM ammonium acetate와 100% acetonitrile을 65 : 35 비율로 20분간 0.2 mL/min의 유속으로 cartridge에 흡착되어 있는 PFCs들을 용출시켰으며, 이 때 cartridge는 LC/MSD와 on-line으로 연결되어 cartridge 내에 수집된 target 물질 전량을 LC컬럼으로 보내기 때문에 off-line으로 작업시 발생할 수 있는 손실을 줄일 수 있다.⁴³⁾

2.2.3. PFCs 분석⁴³⁾

본 연구에서는 11종의 PFCs 분석을 위해 Agilent 1100 LC/MSD 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 이

Table 2. Analytical conditions of LC/MSD used in this study⁴³⁾

| 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 |

동상 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 2에 정리하여 나타내었으며, PFCs 11종의 calibration 및 정량은 각각의 물질이 가지는 고유한 조각이온(fragmented ion)만을 추출해 내는 EIC (extracted ion chromatogram) mode로 정량하였으며, 각각의 조각이온은 PFOS, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTrDA, PFTeDA, PFHxDA 및 PFOcDA 순으로 499, 363, 413, 463, 513, 563, 613, 663, 713, 813 및 913이다.⁴³⁾ 모든 시료수에 대한 PFCs의 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.⁴³⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 낙동강 수계에서의 PFCs 검출 현황

낙동강 본류와 지류를 포함한 전 수계에서의 PFCs 검출 현황을 Fig. 2에 나타내었다. 각 지점별 2월과 8월의 검출 농도를 비교해 보면 PFCs가 검출된 거의 모든 지점들에서 8월 보다 2월의 경우가 더 높은 검출농도를 나타내고 있으며, 낙동강의 유량이 풍부한 8월의 경우가 희석효과로 인해 검출농도가 낮게 나타난 것으로 판단된다. 또한, 낙동강 상류에서 하류까지의 검출 특성을 살펴보면 안동댐(S1)부터 낙동(S8)까지의 상류지역에서는 2월과 8월 모두 불검출로 나타난 반면, 구미(S10)에서 회천(S18)에 이르는 낙동강 중류의 경우 검출농도가 상류나 적포(S21) 이남인 하류 보다 월등히 높게 나타나고 있다. 낙동강 본류와 지류를 포함하여 가장 높은 검출농도를 나타낸 지점은 진천천(S15)으로 2월에 1168.2 ng/L과 8월에 627.8 ng/L의 검출농도를 나타내었다. 낙동강 중류지역에서의 PFCs 검출특성을 자세하게

살펴보기 위해 지류를 제외한 낙동강 본류에서의 PFCs 검출 농도를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에는 지류의 하수처리장(STP)의 존재 유·무에 따른 낙동강 본류에서의 PFCs 검출농도를 조사하여 나타내었다. 지류에 하수처리장이 존재하더라도 방류량 적거나 지류의 상류에 위치하여 본류에 영향을 미치지 않는 경우는 제외하였다. 본류의 경우 구미(S10)지점부터 검출되었으며, 구미(S10)지점 상류의 지류들에 위치한 하수처리장들의 경우는 감천(S9)에 위치한 하수처리장의 경우를 제외하고는 본류에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타나고 있다. 구미(S10)의 경우 지류인 감천(S9)에 위치한 하수처리장의 영향을 받아 2월에 30.2 ng/L과 8월에 19.6 ng/L의 농도로 검출된 것으로 보이며, 왜관(S11)의 경우는 유입되는 본류 주변에 위치한 구미 하수종말처리장(330,000 m³/day)과 중소 규모의 하수처리장에서 방류한 방류수가 PFCs의 농도 증가에 기여한 것으로 나타나고 있다. 또한, 고령(S16)의 경우는 본류의 채수지점 중에서 가장 높은 검출농도인 259.5 ng/L (2

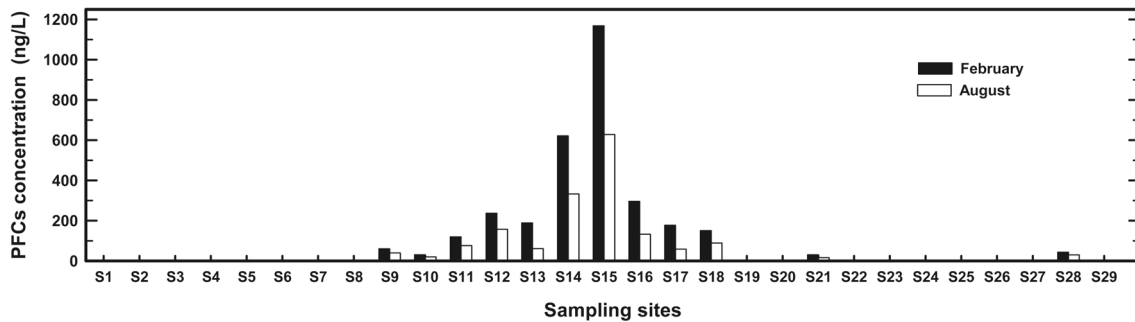


Fig. 2. Variation of total PFCs concentration in the Nakdong River basin.

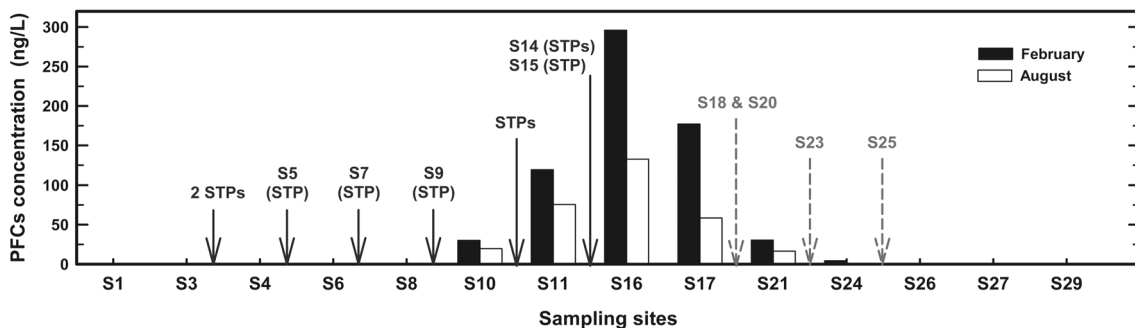


Fig. 3. Variation of total PFCs concentration in main stream of Nakdong River basin.

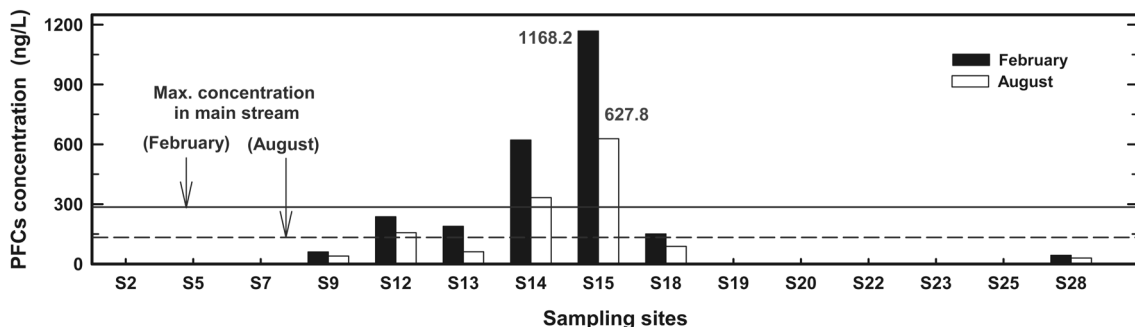


Fig. 4. Variation of total PFCs concentration in tributaries of Nakdong River basin.

월)와 132.6 ng/L (8월)를 나타내어 금호강(S12~S14)과 진천천(S15)에 위치한 하수처리장들의 방류수에 많은 영향을 받는 것으로 나타나고 있으며, 고령(S16) 하류로는 지류인 황강(S20), 남강(S23) 및 밀양강(S25)과 같은 지류의 유입에 의한 희석효과로 PFCs 검출농도가 감소하는 것으로 나타나고 있다.

낙동강 본류의 PFCs 농도 증가에 미치는 지류들의 영향을 파악하기 위하여 Fig. 4에는 각각의 지류들에서의 PFCs 검출농도를 살펴보았다. PFCs가 검출된 지류들은 감천(S9), 금호강(S12~S14), 진천천(S15), 회천(S18) 및 하류에 위치한 양산천(S28)으로 나타나고 있다. 회천(S18)의 경우는 2월과 8월에 각각 150.8 ng/L와 88.7 ng/L의 농도로 검출되어 본류인 적포(S21)에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 보이며, 양산천(S28)의 경우도 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 낙동강 하구 언(S29)에서 인공 사함물질이 검출되지 않았기 때문에 본류에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 따라서 본류에 영향을 미치는 지류는 구미(S10)에 영향을 미치는 감천(S9)과 고령(S16)에 영향을 미치는 금호강(S12~S14)과 진천천(S15)이며, 본류에서의 최고 검출농도 보다 높게 검출되는 지류들은 금호강(S14)과 진천천(S15)으로 나타나고 있어 Fig. 5에는 금호강(S14)과 진천천(S15)을 부근을 hot spot으로 선정하여 주변에 대한 하수처리장 위치 및 방류량에 대해 조사한 것을 나타내었다.

Hot spot 부근을 조사한 결과, 10,000 m³/day 처리용량의 A하수처리장과 40,000 m³/day 처리용량의 B하수처리장 및 47,000 m³/day 처리용량의 C하수처리장이 금호강 상류지점(S12)의 상류에 위치하고 있어 금호강 상류지점(S12)은 이 3개의 하수처리장에 영향을 받고 있으며, 신천 지점(S13)은 관거를 통해 하천의 유지용수로 공급되는 100,000 m³/day의 D하수처리장 방류수와 45,000 m³/day 처리용량의 E하수처리장 방류수의 영향을 많이 받는다. 금호강 하류지점(S14)의 경우는 금호강 유역에 있는 8개 하수처리장(A~G STP)의 영향을 받고 있으나 금호강 상류와 신천의 합류 및 주변 지천들의 유입에 따른 희석효과로 신천 지점(S13) 보다

는 다소 낮은 검출농도를 나타내었다. 진천천 지점(S15)의 경우 하천유량의 대부분이 H하수처리장 방류수로 유지되고 있어 조사된 지류들 중에서 가장 높은 검출농도를 나타내었다. 따라서 hot spot 부근의 채수지점들은 하수처리장 방류수의 영향이 지배적인 것으로 나타나 본류인 고령 지점(S16)이 Fig. 3에서 보는 바와 같이 본류에서 PFCs의 검출농도가 가장 높은 것으로 나타나고 있다. 낙동강 수계에서의 인공 사함물질의 검출 특성에 대해 연구한 서 등의 연구결과⁴⁴⁾에서 금호강 하류의 경우는 금호강 유역에 있는 8개 하수처리장의 영향을 받고 있으며, 진천천 지점의 경우 하천유량의 대부분이 H하수처리장 방류수로 유지되고 있다고 보고하고 있어 금호강과 진천천은 낙동강에 잔존하는 미량 오염물질들의 주 오염원으로 판단된다.

3.2. 낙동강 본류 및 지천에서 검출된 PFCs 구성비율

낙동강 본류와 지류에서 검출된 PFCs의 구성비율을 Fig. 6과 7에 나타내었다. 본류에서 검출된 PFCs에 대한 구성비율을 나타낸 Fig. 6을 보면 본류 총 14개 지점을 대상으로 2월에는 6개 지점과 8월에는 5개 지점에서 검출되었으며, 검출된 물질들은 2월과 8월 모두 7종이며, 지점별로 2월과 8월의 PFCs 구성비율을 비교해보면 거의 유사하게 나타나고 있다. 또한, 하류로 갈수록 PFHpA와 PFOA의 구성비율이 감소된 반면 PFOS의 비율이 증가하는 경향을 보였다. 본류에서 PFCs의 검출농도가 가장 높은 고령 지점(S16)의 경우는 7종의 PFCs가 모두 검출되며, 특히 PFUnDA와 PFDODA가 차지하는 비율은 2월과 8월에 61%와 62%로 정도로 나타났다.

지류(15개 지점)에서 검출된 PFCs에 대한 구성비율을 나타낸 Fig. 7을 보면 2월과 8월에 7개 지점에서 본류에서 검출된 PFCs 7종이 검출되었다. 상류에 위치한 지류들(S9, S12, S13)의 경우는 하류에 위치한 지류들에 비해 본류에서와 같이 PFHpA와 PFOA가 차지하는 비율이 높게 나타났으며, 하류로 갈수록 PFOS 및 PFUnDA와 PFDODA의 비율이 증가하였다. 특히, 회천(S18) 지점의 경우는 2월과 8월에 PFUnDA

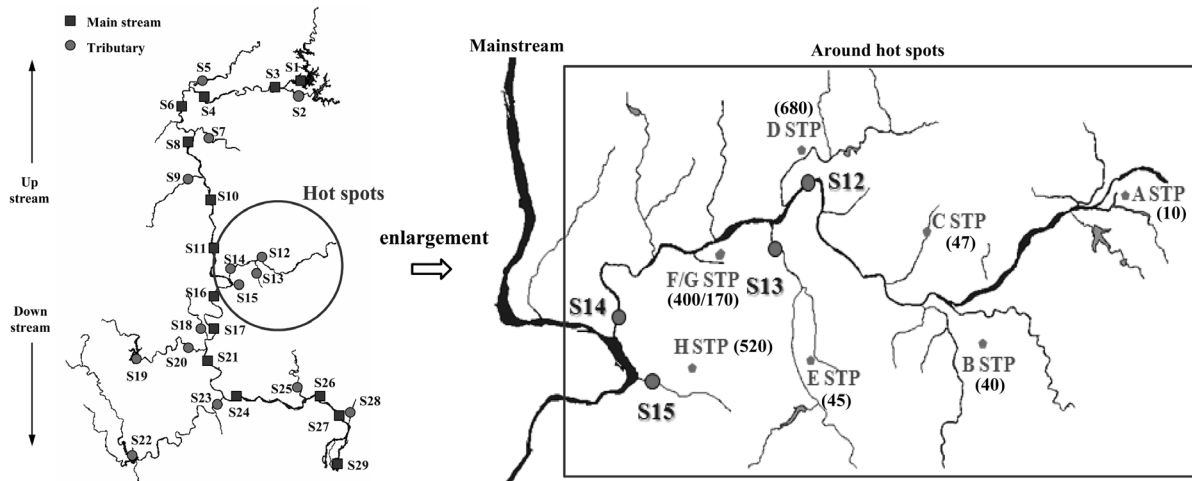


Fig. 5. Description of STP locations and their capacities (unit: $\times 10^3$ m³/day) around hot spots.

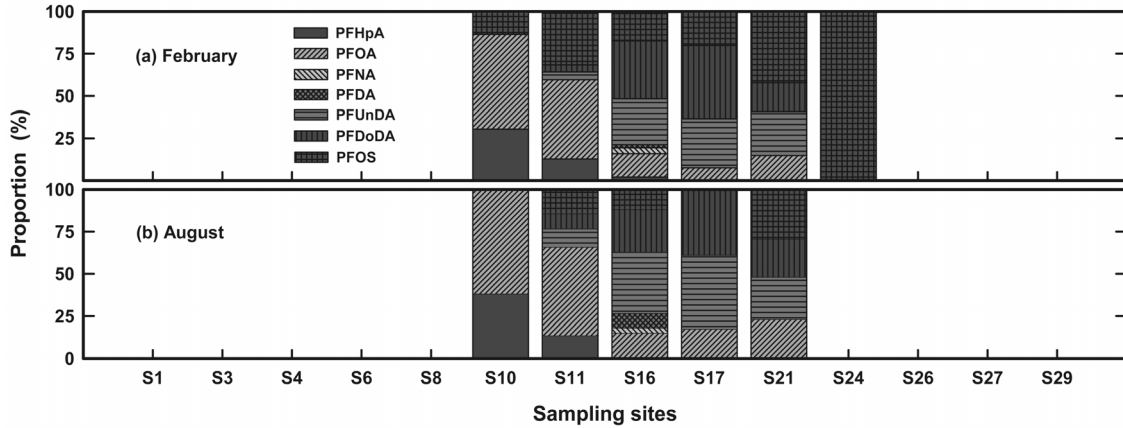


Fig. 6. The proportion of SMCs species in the mainstream of Nakdong River basin.

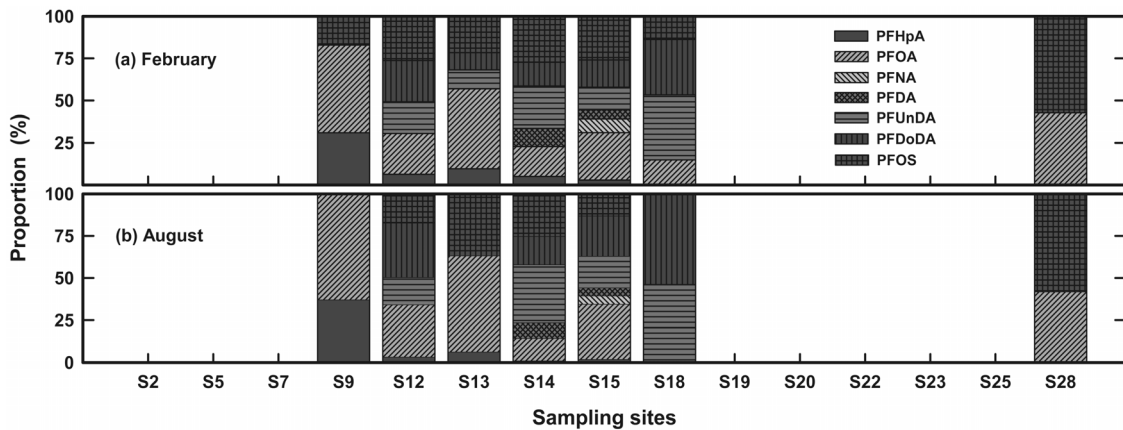


Fig. 7. The proportion of SMCs species in tributaries of Nakdong River basin.

와 PFDoDA의 비율이 각각 71%와 100%로 다른 지류들에 비해 매우 높게 나타났으며, 양산천(S28)의 경우에도 2월과 8월 모두 PFOS와 PFOA의 비율 100%로 나타나 각각의 지류들에서의 PFCs 구성비율에 많은 차이를 보였다.

3.3. 낙동강 수계에서의 PFCs 검출 특성

낙동강 본류와 지류에서의 PFCs 검출특성을 조사한 것을 Table 3에 나타내었다. 본류 및 지류를 합쳐서 검출빈도 및 검출지점들에서의 최대 검출농도가 가장 높은 물질은 PFOA와 PFOS로 조사되었고, PFOA의 경우 2월과 8월에 각각 12개 및 11개 지점에서 검출되었으며, PFOS의 경우는 2월과 8월에 각각 13개 및 8개 지점에서 검출되었다. PFOA와 PFOS

의 평균 검출농도는 2월과 8월에 각각 65.8 ng/L와 41.4 ng/L 및 59.8 ng/L와 32.9 ng/L로 나타났다. PFOA와 PFOS 다음으로 최대 검출농도가 높은 물질들은 PFDoDA > PFUnDA > PFNA 순으로 나타났다. 또한, PFCA 군과 PFSA 군으로 나누어 비교해보면 검출지점들에서의 PFCAs와 PFSAs의 최대 검출농도는 2월과 8월에 PFCAs가 865.4 ng/L와 546.1 ng/L, PFSAs가 302.8 ng/L와 83.5 ng/L로 나타나 PFCAs가 PFSAs 보다 2.9~6.5배 정도 높게 검출되는 것으로 나타났으나 이는 본 연구에서 PFSAs의 물질군을 PFOS 1종을 선정하였기 때문인 것으로 보이며, 향후 PFSA류에 대한 정밀한 모니터링이 필요할 것으로 판단된다. 검출지점들에서 검출된 7종의 총합(total)에 대한 평균농도는 136.7~240.5 ng/L로

Table 3. Concentration levels of PFCs (ng/L) in the Nakdong River basin at detected sites (ng/L)

| | PFHpA | | PFOA | | PFNA | | PFDA | | PFUnDA | | PFDoDA | | PFCAs ^{a)} | | PFOS | | PFSA ^{b)} | | total | |
|------------------|-------|------|-------|-------|------|------|------|------|--------|-------|--------|-------|---------------------|-------|-------|------|--------------------|------|--------|-------|
| | Feb. | Aug. | Feb. | Aug. | Feb. | Aug. | Feb. | Aug. | Feb. | Aug. | Feb. | Aug. | Feb. | Aug. | Feb. | Aug. | Feb. | Aug. | Feb. | Aug. |
| Avg. | 18,5 | 8,3 | 65,8 | 41,4 | 52,6 | 17,6 | 44,5 | 23,8 | 64,6 | 48,1 | 65,8 | 46,5 | 195,8 | 114,7 | 59,8 | 32,9 | 59,8 | 32,9 | 240,5 | 136,6 |
| SD | 9,7 | 4,3 | 88,9 | 56,2 | 60,1 | 19,4 | 34,1 | 10,7 | 57,4 | 44,5 | 58,1 | 46,4 | 243,6 | 151,5 | 84,7 | 31,4 | 84,7 | 31,4 | 323,2 | 177,6 |
| Min. | 6,2 | 3,7 | 4,5 | 3,8 | 10,1 | 3,8 | 5,4 | 11,4 | 5,5 | 4,1 | 4,9 | 3,7 | 17,6 | 11,6 | 4,1 | 4,8 | 4,1 | 4,8 | 4,3 | 16,4 |
| Max. | 33,5 | 14,6 | 329,2 | 204,6 | 95,1 | 31,3 | 67,4 | 30,4 | 157,3 | 117,4 | 189,5 | 150,6 | 865,4 | 546,1 | 302,8 | 83,5 | 302,8 | 83,5 | 1168,2 | 627,8 |
| DF ^{c)} | 8/29 | 7/29 | 12/29 | 11/29 | 2/29 | 2/29 | 3/29 | 3/29 | 9/29 | 8/29 | 9/29 | 8/29 | 12/29 | 12/29 | 13/29 | 8/29 | 13/29 | 8/29 | 13/29 | 12/29 |

^{a)}PFCAs: perfluorinated carboxylic acids, ^{b)}PFSA: perfluorinated sulfonates, ^{c)}DF: detection frequency

Table 4. Detected concentration of PFCs in the world and Nakdong River basin (unit : ng/L)

| Nation (WS ^{a)}) | PFASs | | | PFCAs | | | | | | | | ref. |
|------------------------------------|-------------|-----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------|----------|--------|--------|--------|------|
| | PFOS | PFHpA | PFOA | PFNA | PFDA | PFUnDA | PFDODA | PFTTrDA | PFTeDA | PFHxDA | PFocDA | |
| Austria (Danube RW ^{b)}) | <4.0~35 | ND ^{e)} ~3.2 | <1.1~19 | ND~<1.3 | ND~<1.2 | ND | ND | NA | NA | NA | NA | 45) |
| Belgium (SW) | 2.3~38.9 | NA ^{f)} | ND~23.5 | NA | NA | NA | NA | NA | NA | NA | NA | 46) |
| Brazil (RW) | <0.1~1.3 | <0.1~0.3 | <0.1~1.4 | NA | NA | <0.1~0.1 | NA | NA | NA | NA | NA | 47) |
| Canada (Great LW ^{c)}) | <0.5~37.6 | ND~2.1 | <1.3~6.7 | ND~2.0 | ND~2.4 | ND~1.2 | ND~2.6 | NA | NA | NA | NA | 48) |
| China (RW) | 0.15~99 | 0.1~8.7 | 0.9~260 | <0.01~10 | <0.01~3.8 | <0.05~3.0 | NA | NA | NA | NA | NA | 25) |
| China (Huchenghe RW) | 1.94 | NA | 2.33 | 0.73 | 0.84 | 0.39 | ND | NA | ND | NA | NA | 49) |
| China (SW) | ND~394 | ND~23.3 | ND~36.7 | ND | ND | ND | ND~3.2 | NA | NA | NA | NA | 50) |
| France (Orge RW) | 15.2~19.6 | 4.2~4.8 | 8.8~10.0 | 1.2~1.4 | 1.0~1.2 | 0.08~0.12 | 0.09~0.11 | <0.03 | <0.03 | NA | NA | 51) |
| Germany (RW) | ND~130 | 10~75 | <10~160 | ND~<10 | ND~<10 | NA | NA | NA | NA | NA | NA | 52) |
| India (RW) | Max. 3.9 | NG ^{g)} | Max. 23.1 | NG | NG | NG | NG | NA | NA | NA | NA | 53) |
| Italy (RW) | ND~25 | ND~18 | 1~1270 | ND~13 | ND~2 | NA | NA | NA | NA | NA | NA | 4) |
| Japan (Yodo RW) | 0.3~104.3 | 0.3~5.0 | 2.7~499.6 | 1.5~902.0 | ND~7.2 | ND~17.5 | ND | NA | NA | NA | NA | 54) |
| Japan (Iruma RW) | 2.3~6.9 | 1.0~11.6 | 3.7~45.5 | 4.6~21.2 | 0.7~5.7 | <0.5~3.2 | 0.6~3.5 | <0.5~0.6 | <0.5 | NA | NA | 55) |
| Japan (Tsurumi RW) | 110.1~145.5 | 2.8~5.4 | 10.9~16.2 | 12.3~41.3 | 1.8~4.2 | NA | NA | NA | NA | NA | NA | 56) |
| Japan (SW ^{d)}) | 1.2~4.4 | NA | 10~42 | NA | NA | NA | NA | NA | NA | NA | NA | 57) |
| Korea (Han RW) | <2.5~67 | NA | <4~37 | NA | NA | NA | NA | NA | NA | NA | NA | 58) |
| Korea (SW) | 9.8~450 | 1.4~47.2 | 4.5~68.6 | 2.6~14.3 | 0.5~15.4 | ND~3.5 | NA | NA | NA | NA | NA | 59) |
| Netherland (SW) | 19.9~60.3 | 0.8~8.4 | 20.5~83.2 | 2.9~10.4 | 2.9~9.9 | 1.5~5.7 | 1.2~4.5 | NA | NA | NA | NA | 60) |
| Singapore (RW) | 1.3~156.2 | ND~14.4 | 5.4~38.2 | 1.3~78.3 | 0.7~28.2 | 0.2~3.6 | ND~1.0 | NA | NA | NA | NA | 61) |
| Spain (RW) | 1.1~9.6 | NA | 0.8~9.6 | <0.06~1.6 | NA | NA | NA | NA | NA | NA | NA | 62) |
| Sri Lanka (SW) | 1.0~44 | 0.3~2.0 | 0.8~12.3 | 0.3~0.6 | 0.1~0.5 | 0.02~0.13 | <0.016~0.04 | <0.016 | <0.016 | <0.016 | <0.016 | 63) |
| Switzerland (Glatt RW) | 29~82 | 0.7~2.7 | 3.6~11.0 | ND | ND | NA | NA | NA | NA | NA | NA | 64) |
| Taiwan (RWs) | 48.9~5440 | NG | 10.9~310 | NG | 11.3~58.2 | NA | NG | NA | NA | NA | NA | 5) |
| Thailand (Chao phraya RW) | 4.1~4.5 | 1.6~1.7 | 14.4~18.6 | ND | ND | <0.22 | ND | NA | NA | NA | NA | 65) |
| USA (Mississippi RW) | 24.0~287 | NG | 16.3~125 | NG | NG | NG | NG | NA | NA | NA | NA | 66) |
| USA (LW) | ND~9.3 | 1.2~12.7 | 3.3~15.8 | ND~3.5 | 0.3~3.6 | ND~1.5 | ND~<0.12 | NA | NA | NA | NA | 67) |
| USA (Cape Fear basin) | 31.2~132 | 3.4~329 | 12.6~287 | 2.2~194 | 2.2~120 | <1.0~52.1 | <1.0~4.5 | NA | NA | NA | NA | 68) |
| This study | 4.1~302.8 | 3.7~33.5 | 3.8~329.2 | 3.8~95.1 | 5.4~67.4 | 4.1~157.3 | 3.7~189.5 | ND | ND | ND | ND | - |

^{a)} WS : water source, ^{b)} RW : river water, ^{c)} LW : lake water, ^{d)} SW : surface water, ^{e)} ND : not detected, ^{f)} NA : not analyzed, ^{g)} NG : not given

조사되었고, 가장 낮게 검출된 지점에서는 4.3~16.4 ng/L, 가장 높은 지점에서는 627.8~1168.2 ng/L의 범위였다.

3.4. 낙동강과 국외의 검출 현황과의 비교

본 연구에 사용된 PFCs 11종 중 낙동강에서 검출된 PFCs 7종을 대해 세계 각국에서 검출된 농도와 비교한 것을 Table 4에 나타내었다. PFOS의 경우 타이완에서 5440 ng/L의 농도로 검출되어 최대 검출농도를 나타내었으며, 국내의 경우도 최대 450 ng/L⁵⁹⁾의 농도를 나타내어 본 연구의 302.8 ng/L 보다 높게 검출되었다. PFOA의 경우는 이탈리아에서 1,270 ng/L의 최대 검출농도를 나타내었으며, 국내의 경우 본 연구에서 검출된 329.2 ng/L (2월 진천천)의 농도가 최대 검출농도로 나타났다.

PFUnDA와 PFDODA의 경우는 본 연구의 낙동강에서 검출된 농도와 세계 각국에서의 검출농도를 비교해 볼 때 낙동강에서의 검출농도가 매우 높은 것을 알 수 있으며, PFCA류의 경우 탄소의 개수가 증가할수록 수중에서 검출되는 농

도가 감소하는 것을 알 수 있다. 본 연구에서도 PFTrDA, PFTeDA, PFHxDA 및 PFocDA의 경우는 검출되지 않았으며, 프랑스,⁵¹⁾ 일본⁵⁵⁾ 및 스리랑카⁶³⁾의 경우도 정량한계 이하로 검출되는 것으로 보고하고 있다.

4. 결론

낙동강 수계의 본류와 지류 등을 중심으로 수중의 PFCs에 대한 물질별 검출 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 낙동강 수계에서의 과불화 화합물(PFCs)들의 검출현황을 조사한 결과, PFOS, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA 및 PFDODA와 같은 7종의 PFCs가 본류 및 지류에서 검출되었다.

2) 낙동강 수계에서 검출된 PFCs의 구성비율을 조사한 결

과, 중류 부근에서는 PFOA와 PFHpA가 50% 이상을 차지하여 가장 높게 나타났고, 하류로 갈수록 PFOA, PFDoDA 및 PFOS의 비율이 증가하였다.

3) 낙동강 본류에서 가장 높은 검출농도를 나타낸 지점은 고령지점(고령교)으로 2월과 8월에 각각 259.5 ng/L와 132.6 ng/L가 검출되었고, 지류에서는 진천천 지점으로 2월에 1168.2 ng/L와 8월에 627.8 ng/L의 검출농도를 나타내었다.

4) PFCs는 낙동강 상류부근에서는 거의 검출되지 않았으나 중류부근인 구미 지점부터 하수처리장 방류수의 영향을 받아서 농도가 증가하였고, 금호강과 진천천(hot spot)의 영향을 많이 받는 고령지점에서 최대농도를 나타낸 후 하류로 갈수록 희석효과에 의해 농도가 점점 감소하였다.

KSEE

참고문헌

1. Prevedouros, K., Cousins, I. T., Buck, R. C. and Korzenowski, S. H., "Sources, fate and transport of perfluorocarbonylates," *Environ. Sci. Technol.*, **40**(1), 32~44(2006).
2. Giesy, J. P. and Kannan, K., "Perfluorochemical surfactants in the environment," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 146~152(2002).
3. Giesy, J. P. and Kannan, K., "Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife," *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 1339~1342(2001).
4. 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).
5. 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).
6. Kissa, E., *Fluorinated Surfactants: Synthesis, Properties, and Applications*, Marcel Dekker, New York(1994).
7. Prevedouros, K., Cousins, I. T., Buck, R. C. and Korzenowski, S. H., "Source, fate and transport of perfluorocarbonylates," *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 32~44(2006).
8. Kudo, N. and Kawashima, Y., "Toxicity and toxicokinetics of perfluorooctanoic acid in humans and animals," *J. Toxicol. Sci.*, **28**(2), 49~57(2003).
9. 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).
10. 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).
11. 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).
12. 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).
13. 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).
14. 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).
15. 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).
16. Renner, R., "Growing concern over perfluorinated chemicals," *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 154~160(2001).
17. Hekster, F., Laane, R. and de Voogt, P., "Environmental and toxicity effects of perfluoroalkylated substances," *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, **179**, 99~121(2003).
18. 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).
19. 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).
20. 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).
21. 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).
22. 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).
23. 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).
24. 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).
25. 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 Ri-

- ver of China," *Chemosphere*, **68**, 2085~2095(2007).
26. Moody, C. A., Hebert, G. N., Strauss, S. H. and 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).
 27. 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).
 28. 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).
 29. Skutlarek, D., Exner, M. and Farber, H., "Perfluorinated surfactants in surface and drinking water," *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **13**(5), 299~307(2006).
 30. 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).
 31. 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).
 32. 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).
 33. 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).
 34. 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).
 35. 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).
 36. Zhshi, 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).
 37. Murakami, M., Shinohara, H. and Takada, H., "Evaluation of wastewater and street runoff as sources of perfluorinated surfactants (PFSs)," *Chemosphere*, **74**, 487~493(2009).
 38. 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).
 39. 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).
 40. Brooke, D., Footitt, A. and Nwaogu, T. A., Environmental Risk Evaluation Report: Perfluorooctane Sulfonate (PFOS), UK Environment Agency(2004).
 41. http://en.wikipedia.org/wiki/Perfluorononanoic_acid
 42. Ternes, T. A., "Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers," *Water Res.*, **12**, 3245~3260(1998).
 43. Son, H. J., Yeom, H. S., Jung, J. M. and Jang, S. H., "Application of on-line SPE-LC/MSD to measure perfluorinated compounds (PFCs) in water," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **35** (2), 75~83(2013).
 44. 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.*, **32**(6), 615~624(2010).
 45. 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).
 46. Wille, K., Vanden Bussche, J., Noppe, H., De Wulf, E., Van Caeter, P., Janssen, C. R., De Brabander, H. F. and Vanhaecke, L., "A validate analytical method for the determination of perfluorinated compounds in surface-, sea- and wastewater using liquid chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry," *J. Chromatogr. A*, **1217**, 6616~6622(2010).
 47. Quinete, N., Wu, Q., Zhang, T., Yun, S. H., Moreira, I. and Kannan, K., "Specific profiles of perfluorinated compounds in surface and drinking waters and accumulation in mussels, fish, and dolphins from southeastern Brazil," *Chemosphere*, **77**, 863~869(2009).
 48. 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).
 49. Zhao, X., Cai, Y., Wu, F., Pan, Y., Liao, H. and Xu, B., "Determination of perfluorinated compounds in environmental water samples by high-performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry using surfactant-coated Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as adsorbents," *Micromol. J.*, **98**, 207~214(2011).
 50. 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).
 51. 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).
 52. 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).
 53. Yeung, L. W. Y., Yamashita, N., Taniyasu, S., Lam, P. K. S., Sinha, R. K., Borole, D. V., Kannan, K., "A survey of per-

- fluorinated compounds in surface water and biota including dolphins from the Ganges River and in other waterbodies in India," *Chemosphere*, **76**, 55~62(2009).
54. Shivakoti, B. R., Tanaka, S., Fujii, S., Lien, N. P. H., Nozoe, M., Kunacheva, C., Okamoto, R., Seneviratne, S. T. M. L. D. and Tanaka, H., "Perfluorinated compounds (PFCs) in Yodo River system, Japan," *Water Sci. Technol.*, **63**(1), 115~123(2011).
 55. Nishikoori, H., Murakami, M., Sakai, H., Oguma, K., Takada, H. and Takizawa, S., "Estimation of contribution from non-point sources to perfluorinated surfactants in a river by using boron as a wastewater tracer," *Chemosphere*, **84**, 1125~1132(2011).
 56. 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).
 57. Takagi, S., Adachi, F., Miyano, K., Koizumi, Y., Tanaka, H., Watanabe, I., Tanabe, S. and Kannan, K., "Fate of perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanone in drinking water treatment processes," *Water Res.*, **45**, 3925~3932(2011).
 58. Shin, M. Y., Im, J. K., Kho, Y. L., Choi, K. S. and Zoh, K. D., "Quantitative determination of PFOA and PFOS in the effluent of sewage treatment plants and Han river," *Korean J. Environ. Health Sci.*, **35**(4), 334~342(2009).
 59. Naile, J. E., Khim, J. S., Wang, T., Chen, C., Luo, W., Kwon, B. O., Park, J., Koh, C. H., Jones, P. D., Lu, Y. and Giesy, J. P., "Perfluorinated compounds in water, sediment, soil and biota from estuarine and coastal areas of Korea," *Environ. Pollut.*, **158**, 1237~1244(2010).
 60. 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).
 61. 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).
 62. Sánchez-Avila, J., Meyer, J. and Lacorte, S., "Spatial distribution and sources of perfluorochemicals in the NW Mediterranean coastal waters (Catalonia, Spain)," *Environ. Pollut.*, **158**, 2833~2840(2010).
 63. Guruge, K. S., Taniyasu, S., Yamashita, N. and Manage, P. M., "Occurrence of perfluorinated acids and fluorotelomers in waters from Sri Lanka," *Mar. Pollut. Bull.*, **54**, 1663~1672(2007).
 64. 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).
 65. 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," *J. Water Supply: Res. & Technol.-Aqua*, **59**(5), 345~354(2010).
 66. Nakayama, S. F., Strynar, M. J., Reiner, J. L., Delinsky, A. D. and Lindstrom, A. B., "Determination of perfluorinated compounds in the upper Mississippi River basin," *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 4103~4109(2010).
 67. 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).
 68. Nakayama, S., Strynar, M. J., Helfant, L., Egeghy, P., Ye, X. and Lindstrom, A. B., "Perfluorinated compounds in the Cape Fear drainage basin in North Carolina," *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 5271~5276(2007).