

국내 불소계 화학물질 배출 현황 및 주요 수계의 과불화화합물(PFOS, PFOA) 검출 특성에 관한 연구

박삼배^{a,b†}, 장윤영^c

A study on the emission of fluorine-based chemicals and the detection of perfluorooctane sulfonic acids(PFOS) and perfluorooctanoic acids(PFOA) in domestic main rivers

Sam-Bae Park^{a,b†}, Yoon-Young Chang^c

(Received: Apr. 23, 2023 / Revised: May 6, 2023 / Accepted: May 8, 2023)

ABSTRACT: As a result of the survey on the emission status of fluorine-based chemicals in Korea, 13 kinds of substances, including hydrogen fluoride (91%) and perfluorocarbons (5%), were emitted in workplaces. By regional groups, about 98% was emitted in the Gyeongbuk, Gyeonggi and Chungcheong regions, and about 98% in three sectors of industry related to manufacture of electronic parts, chemicals and non-metallic mineral products. The detection status of PFOS and PFOA in domestic main rivers was continuously detected in the Nakdong River, the Geum River and the Anseong Stream estuary with high fluorine-related chemical emissions, and four sites of PFOS and two sites of PFOA were detected for the first time in 2021. PFOS and PFOA were continuously detected in relatively high concentrations in the rivers where there were many semiconductor and display related sectors of industry.

Keywords: fluorine-based chemicals, chemical substance emissions, detection, PFOS, PFOA, PFASs

초 록: 국내 불소계 화학물질의 배출현황 조사결과 Hydrogen fluoride(91%)와 Perfluorocarbons(5%) 등 13종의 물질이 사업장을 통해 배출되었고, 지역별로는 경북, 경기, 충청권 지역에서 약 98%, 업종별로는 전자부품, 화학물질, 비금속 광물제품 제조업 관련 3개 분야에서 약 98%를 배출하였다. 주요 수계에서 나타나는 PFOS·PFOA의 검출 현황은 불소계 화학물질 배출량이 많은 낙동강 수계, 금강 수계, 안성천 하구언 지점에서 지속 검출되었으며, 4개의 PFOS 지점과 2개의 PFOA 지점은 2021년 처음으로 검출되었다. 반도체와 디스플레이 관련 업종이 많은 수계 지역에서 PFOS 및 PFOA가 비교적 높은 농도로 지속 검출되었다.

주제어: 불소계 화학물질, 화학물질 배출량, PFOS, PFOA, PFASs

^a 광운대학교 환경공학과 박사과정(Ph.D. student, Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University)

^b 한국환경공단 부장(Division Manager, Korea Environment Corporation)

^c 광운대학교 환경공학과 교수(Professor, Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University)

† Corresponding author(e-mail: bsp337@naver.com)

1. 서론

과불화화합물(Per- and Polyfluoroalkyl substances, PFASs)이란 분자 내 탄화수소의 기본 골격 중 사슬(chain)의 수소 원자가 모두 불소 원자로 변한 형태의 물질로 사슬 내 모든 C-H가 C-F로 치환된 화합물을 말한다. 환경 생태계에서 가장 흔히 검출되는 PFASs는 sulfonic이 포함된 과불화옥탄술폰산(Perfluorooctane sulfonic acids, PFOS)과 carboxylic를 포함하는 과불화옥탄산(Perfluorooctanoic acids, PFOA)이 대표적이다.¹⁻⁶⁾

PFASs는 1947년 3M社에서 생산하기 시작하여, 1951년 DuPont社에서 fluoropolymer의 제조에 사용한 이래로 지난 반세기 동안 전 세계적으로 널리 생산·사용되어 왔으며,⁷⁻⁹⁾ 강력한 C-F 화학결합으로 인하여 잔류성(persistent)을 갖게 되며, 열적으로 안정하고, 방수, 방오, 발유의 특성으로 인하여 1950년대부터 생산되어 광범위하게 사용되어 우리 생활환경 중에 널리 분포하여 잔류하는 것으로 알려져 있다.^{3-6,9,10-14)} 국내 전국의 주요하천과 호소 및 퇴적물,^{15,16)} 주요 산업단지 하류지역 정수장과 하·폐수처리장에서 도 PFASs가 검출되는 것으로 보고되었다.¹⁷⁾

PFOS와 PFOA는 스톡홀름협약에 따라 잔류성유기오염물질(Persistent organic pollutants, POPs)로 규제·관리되고 있는 물질로서 ‘PFOS와 그 염류 및 PFOS-F’는 2009년에 ‘부속서 B(사용제한)’에 8종이 등재되었고 ‘PFOA와 그 염류 및 관련 화합물’은 2019년에 ‘부속서 A(사용금지)’에 174종이 등재되었다.¹⁸⁾ 국내 PFASs의 사용규제 현황을 살펴보면 PFOS는 스톡홀름협약 등재 이후 2011년 4월부터 사용제한을 하고 있으며, ‘PFOS, 그 염류 및 PFOS-F’는 포토 이미징, 반도체 공정, 초경합금 도금 등의 허용 용도로만 사용하도록 하였다. PFOA는 2021년 6월부터 ‘PFOA, 그 염류 및 관련 화합물’에 대하여 화재진압용 거품, 반도체조, 방유·방수성 섬유, 의료기기 등의 특정 용도로만 사용하도록 규제하고 있다.¹⁹⁾

다양한 산업과 일상 생활화학제품에서 광범위하게 사용되고 인체 및 환경에 미치는 영향이 큰 유해 화학물질로부터 환경오염을 최소화하기 위해서 사업장의 제조 또는 사용과정에서 환경(대기, 수계, 토양)으로 배출되는 화학물질의 양을 파악하고 사업

장의 화학물질 사용 및 배출에 관한 통계자료가 필요하다. OECD와 UN에서는 유해화학물질 배출에 의한 인간 및 환경피해 예방을 강조하고 있는데, 우리나라는 1996년 OECD 가입 시 ‘화학물질 배출량 조사제도’ 도입을 약속하여 1999년 처음 이 제도를 시행하였으며, 2013년부터 현재까지 39개 업종, 415종의 화학물질을 대상으로 배출량조사를 실시하고 있다.²⁰⁾

이번 연구에서는 PFASs와 연관성이 있는 불소계 화학물질이 주요 업종에서 많이 사용되고 있으나 이런 물질들이 환경으로 배출되어 수계에 어떤 영향을 미치는지에 대한 연구나 문헌이 없는 실정이다. 화학물질 관련 국가 통계로는 국내 유통 화학물질이 등록되어 있는 화학물질정보시스템(NCIS), 화학물질 취급 및 배출 현황 등을 파악할 수 있는 화학물질 배출량 조사(2020년) 및 화학물질 통계조사(2020년)가 있다. 이런 통계와 ‘잔류성유기오염물질 측정망 운영결과서(2020)’ 자료를 바탕으로 주요 수계영향권 내 불소계 화학물질의 배출현황과 수계에 나타나는 PFOS와 PFOA의 검출 특성을 파악하고 주요 수계에 지속적으로 검출되는 PFASs 관리의 기초 자료로 활용하고자 한다.

2. 연구방법

2.1. 불소계 화학물질의 배출량조사

본 연구에서는 각 지역 사업장에서 배출되는 불소계 화학물질의 배출량과 수계에서 검출되는 PFOS, PFOA의 검출 현황을 조사하고 이들 두 현황의 연계성을 분석하고자 하였다.

화학물질관리법에 따라 매년 실시하는 ‘화학물질 배출량조사’ 결과 중 ‘화학물질 배출·이동량 정보(Pollutant Release and Transfer Registers, PRTR)’ 홈페이지에 공개된 화학물질 배출량조사 결과를 활용하여 물질별, 지역별, 업종별 불소계 화학물질의 배출량과 주요 수계에서 검출되는 PFOS, PFOA의 농도 특성을 비교·분석하였다.

PFOS와 PFOA의 수계 잔류 특성에 영향을 미칠 수 있는 부분을 광범위하게 조사하기 위하여 불소

(Fluorine)가 포함된 제품의 생산 및 배출 과정에서 PFASs의 ‘C-F’ 결합에 관여할 수 있는 불소계 화학물질의 배출량을 조사하였다. 이를 위해 국립환경과학원의 화학물질정보시스템(National Chemicals Information System, NCIS)에 등록된 화학물질 목록과 화학물질관리법에 따른 ‘화학물질 통계조사’ 및 ‘화학물질 배출량조사’ 결과를 활용하여 ‘flu(oro)’ 검색어로 검색된 화학물질을 대상으로 fluorine(F)이 포함된 물질을 불소계 화학물질로 분류하였다.^{6,21)}

불소계 화학물질의 배출특성을 파악하기 위해 물질별, 지역별, 업종별 배출량 자료를 분석하였고, 2020년 기준으로 13종의 불소계 화학물질이 사업장에서 직접 대기 및 수계 환경으로 배출되거나 폐수 및 폐기물 위탁처리업체로 이송·처리된 후 배출되는 것으로 조사되었다.

2.2. 지역별 PFOS 및 PFOA 검출 특성 비교

수계에서 나타나는 PFOS와 PFOA의 농도 특성을 확인하고자 2017년에서 2021년까지 ‘잔류성유기오염물질측정망 운영결과 보고서(환경부)’의 수질 매체 중 PFOS, PFOA의 연도 및 수계별 농도와 산업용 물질의 지점별 측정 자료를 분석하였다. 사업장에서 배출되는 불소계 화학물질 양과 그로 인해 수계에 나타나는 검출 농도특성 등을 조사하기 위해 「잔류성오염물질관리법」에 따른 ‘잔류성오염물질 측정망 조사지점’의 수질 항목을 대상으로 하였다. 한강, 금강, 낙동강, 영산강 수계 내 하천수 19개 지점과 기타 하천수에서 PFOS 및 PFOA가 지속적으로 검출되고 있는 안성천 하구언 지점을 대상으로 하였다.

불소계 화학물질의 물질별, 지역별, 업종별 배출 현황과 수계에 나타나는 PFOS 및 PFOA 검출 농도를 비교·분석하여 배출량 특성과 수계 내 PFOS, PFOA의 검출특성을 분석하였으며, 2021년부터 수계에 나타나는 검출특성 요인도 함께 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 불소계 화학물질 배출량 현황

NCIS에 등재된 국내 화학물질의 종류는 46,100종이며 ‘flu(oro)’ 검색어로 검색된 국내 불소계 화학물질은 1,780종이었고,²²⁾ 이 중 사업장에서 취급하고 있는 불소계 화학물질은 2020년 화학물질 통계조사를 통해 244종으로 확인되었다.²³⁾

Table 1은 ‘화학물질 배출량조사’ 대상 화학물질 415종 중 ‘flu(oro)’ 검색어로 검색된 불소계 화학물질의 종류를 나타내었다. 2020년 화학물질 배출량조사를 통해 확인된 화학물질 종류는 Perfluorocarbons 등 20종으로 조사되었으며,²⁴⁾ Perfluorocarbons은 Perfluoromethane, Perfluoroethane(R-125), Perfluoropropane, Perfluorocyclobutane, Perfluorobutane, Perfluorohexane, Perfluoropentane 7종의 화학물질을 총칭하여 나타내었다.

Table 2는 화학물질 배출량조사 대상에 포함된 불소계 화학물질 중 사업장에서 대기·수질·토양으로 직접 배출되는 배출량과 사업장에서 폐수 및 폐기물 처리시설로 이송되어 위탁처리되는 배출량을 나타내었다.

불소계 화학물질 배출업체 수는 133개 업체로 나왔으며, 배출업체수가 10개 이상인 물질은 Hydrogen fluoride, Perfluorocarbons, Hydrofluorocarbons, Sulfur hexafluoride, Ammonium bifluoride, Sodium fluoride 6종으로 전체 배출량의 99.8% 차지하고 있었다. 사업장에서 직접 대기, 수계, 토양으로 배출되는 양을 분석해보면 토양 배출은 없으며, 대기로 약 99.9%가 배출되고 있었고 수계로는 극히 일부가 배출되었다.

13종의 배출 물질 중 사업장에서 환경 중으로 직접 배출되는 물질은 Perfluorocarbons(56.2%)과 그 외 Hydrogen fluoride(21.2%), Hydrofluorocarbons(16.1%), Sulfur hexafluoride(5.0%), Ammonium bifluoride(1.2%) 5종이 약 99.6%를 차지하였다.

전체 배출량의 약 94.4%가 사업장에서 폐수 및 폐기물 위탁처리업체로 이송되어 처리되었고 사업장에서 환경 중으로는 직접 배출되는 양은 극히 소량을 확인할 수 있었다.

Table 1. Kind of Fluorine-based Chemicals Among Substances Subject to Chemical Emission Survey²⁴⁾

No.	CAS No.	Substance name (Korean)	Substance name (English)
1	NA-(주24)	과불화탄소	Perfluorocarbons
2	000116-14-3	테트라플루오로에틸렌	Tetrafluoroethylene
3	NA-(주23)	수소화불화탄소	Hydrofluorocarbons
4	001341-49-7	이플루오르화 암모늄	Ammonium bifluoride
5	001861-40-1	벤플루랄린	Benfluralin
6	002551-62-4	헥사플루오르화 황	Sulfur hexafluoride
7	002699-79-8	플루오르화 술퍼릴	Sulfuryl fluoride
8	007637-07-2	트리플루오로보란	Trifluoroborane
9	007664-39-3	플루오르화 수소	Hydrogen fluoride
10	007681-49-4	플루오르화 나트륨	Sodium fluoride
11	007789-23-3	플루오르화 칼륨	Potassium fluoride
12	016871-90-2	헥사플루오르규산 칼륨	Dipotassium hexafluorosilicate
13	016872-11-0	플루오로붕산	Fluoroboric acid
14	016893-85-9	헥사플루오르규산 나트륨	Disodium hexafluorosilicate
15	016961-83-4	플루오로규산	Fluorosilicic acid
16	068359-37-5	싸이플루트린	Cyfluthrin
17	069409-94-5	플루발린에이트	Fluvalinate
18	079622-59-6	플루아지남	Fluazinam
19	106917-52-6	플루술폰아미드	Flusulfamide
20	NA	퍼플루오로옥탄산 테트라메틸암모늄	Tetramethylammonium perfluorooctanoate

Table 2. Emissions of Fluorine-based Chemicals²⁵⁾(2020)

No.	Substance name	Number of emission companies	Place of business emissions(kg/year)			Consignment throughput(kg/year)		
			atmosphere	river or stream*	Total	Wastewater treatment	Waste treatment	Total
1	Perfluorocarbons	21	522,916	0	522,916	241,428	0	241,428
2	Hydrogen fluoride	96	196,237	515	196,753	3,756,124	11,029,718	14,785,843
3	Hydrofluorocarbons	18	149,451	0	149,451	77,881	3,212	81,093
4	Sulfur hexafluoride	15	46,701	0	46,701	68,768	0	68,768
5	Ammonium bifluoride	15	10,775	0	10,775	66,991	211,409	278,399
6	Fluorosilicic acid	5	1,724	0	1,724	0	0	0
7	Trifluoroborane	4	1,510	0	1,510	0	10,803	10,803
8	Fluoroboric acid	5	519	0	520	6,042	1,684	7,726
9	Fluazinam	3	47	0	47	0	427	427
10	Sodium fluoride	12	32	0	32	20	79,086	79,106
11	Disodium hexafluorosilicate	4	17	0	17	15	4,005	4,020
12	Flusulfamide	1	2	0	2	0	210	210
13	Dipotassium hexafluorosilicate	3	2	0	2	0	86	86
Total		202	929,933	515	930,450	4,217,269	11,340,640	15,557,909

* : Amount discharged directly after passing through the wastewater treatment facility within the place of business

폐수처리시설로 이송·처리되는 불소계 화학물질 8종 중 연간 1톤 이상 이송·처리되는 물질은 6종으로 Perfluorocarbons, Hydrogen fluoride, Hydrofluorocarbons, Sulfur hexafluoride, Ammonium bifluoride, Fluoroboric acid이었다. 또 10개 이상의 업체에서 취급하고 있는 화학물질로는 Hydrogen fluoride가 96개 업체로 가장 많았고, 그 다음으로 Perfluorocarbons이 21개, Hydrofluorocarbons가 18개, Sulfur hexafluoride 및 Ammonium bifluoride가 각 15개, Sodium fluoride가 12개 업체로 다수의 업체들이 6종의 화학물질을 주로 취급하고 있었다.

3.2. 지역별 불소계 화학물질 배출현황 및 PFOS·PFOA 검출 특성

Table 3은 사업장을 통해 배출되는 13종의 불소계 화학물질의 지역별 배출량을 나타내었다. 전체 배출량을 살펴보면 상위 4개 지역에서 집중적으로 배출되고 있었고, 경북 5,968톤(36.2%), 경기 4,665톤(28.3%), 충북 3,753톤(22.8%), 충남 1,803톤(10.9%) 순으로 나타났다으며, 이들 지역에서 전체 배출량의 약 98.2%를

배출하고 있다. 또 서울 및 강원 지역은 배출량이 없는 것으로 확인되었고, 경남, 세종, 전북, 전남, 광주, 대전, 부산 6개 지역은 대기로 일부 배출되고 있으나 직접 수계나 폐수처리시설을 통해 배출되는 물질은 없었다. 세종과 전북은 대기와 폐기물처리시설로만 배출되었고, 경남은 대부분 대기로 배출되고 있었다.

대구·경북은 낙동강 상·중류, 충북은 미호천, 충남은 금강 중·하류, 광주·전남은 영산강 중·하류, 경기는 한강과 기타 수계의 안성천이 흐르는 지역이다.

경기 지역은 이천, 평택, 파주, 화성, 시흥, 기흥에서 약 99%를 배출하고 있었다. 안성천 수계로 유입되는 지역은 평택 및 안성 지역이었고, 반도체 또는 관련분야의 제품을 제조하는 기업에서 주로 배출되고 있었다. 충북·충남 지역은 대부분 금강 수계로 유입되고 있었고, 대구·경북 지역은 구미에서 경북의 배출량의 99.97%를 배출하고 있었는데, 포항의 일부 배출량(0.03%)을 제외하면 경북 배출량은 모두 낙동강 중류 수계로 유입되고 있는 것으로 조사되었다. 또 부산·경남 지역은 낙동강 하류 수계와 인

Table 3. Emissions of Fluorine-based Chemicals by Region²⁶⁾(2020)

No.	Region	Number of substances emitted*	Place of business emissions(kg/year)			Consignment throughput(kg/year)		
			atmosphere	river or stream	Total	Wastewater treatment	Waste treatment	Total
1	Gyeonggi	8	560,377	35	560,412	2,845,501	1,258,986	4,104,487
2	Chungbuk	6	118,850	468	119,318	1,032,217	2,601,074	3,633,291
3	Chungnam	8	110,912	13	110,925	204,684	1,487,037	1,691,721
4	Gyeongbuk	5	25,090	0	25,090	108,819	5,833,940	5,942,759
5	Ulsan	7	56,133	0	56,133	19,950	91,390	111,340
6	Daegu	1	106	0	106	6,042	0	6,042
7	Incheon City	3	16	0	16	56	0	56
8	Gyeongnam	6	37,234	0	37,234	0	94	94
9	Sejong City	1	8,984	0	8,984	0	43,954	43,954
10	Jeonbuk	6	8,508	0	8,508	0	23,955	23,955
11	Jeonnam	4	2,366	0	2,366	0	0	0
12	Gwangju City	2	755	0	755	0	0	0
13	Daejeon City	2	259	0	259	0	210	210
14	Busan City	1	346	0	346	0	0	0
Total		60	929,936	516	930,452	4,217,269	11,340,640	15,557,909

* Excluding the number of substances with no emissions after searching in PRTR (8 types)

접하고 있으나 수계로 유입되는 배출량은 거의 없었으며, 양산에서 극히 소량이 낙동강 하류로 유입되고 있었다.

Table 4는 최근 5년 동안 주요 하천 수계에 검출되는 PFOS·PFOA 측정결과를 나타내었다. 이 기간 동안 측정 결과값 표시에 영향을 미칠만한 요인으로는 2021년에 ‘잔류성유기오염물질 공정시험기준’의 분석 방법검출한계(Method Detection Limit, MDL)가 기존 20 ng/L에서 5 ng/L로 개정되었다. 그로 인해 PFOS 및 PFOA의 검출농도 값이 2020년까지 불검출(Not Detection, N.D) 되었던 지점이었으나 2021년부터 검출되는 지점으로 바뀌었다. PFOS는 2020년까지 전 지점에서 검출되지 않았으나 2021년에 4개 지점에서 검출되었고, PFOA도 2021년부터 새롭게 3개 지점에서 검출되고 있다.

낙동강 수계는 PFOA가 지속적으로 검출되고 있으나 PFOS는 불검출 되었고, 금강 수계는 PFOA가

지속적으로 검출되거나 PFOS는 2021년 처음 검출되는 지역이다. A(안성천 하구언) 지점은 5년 동안 PFOA가 지속 검출되었고 2021년에 PFOS가 새롭게 검출되었다. 이전 불검출 지역이었으나 새롭게 검출된 지역은 2021년 방법검출한계(MDL) 개정의 영향으로 보인다.

PFOS의 경우 2021년부터 금강 수계 내 G2(미호천)과 G3(금강교), 영산강 수계의 Y2(나주교), 기타 수계 A(안성천 하구언) 지점 4곳에서 검출되었고, PFOA의 경우 낙동강 수계 5개 지점과 금강 수계 4개 지점, 안성천 하구언 지점이 2017년부터 지속적으로 검출되고 있으며, 금강 수계 2개 지점과 영산강 수계 1개 지점은 2021년 처음으로 검출되었다.

금강 수계 내 미호천과 금강교, 안성천 하구언 3개 지점은 2021년부터 PFOS와 PFOA가 모두 검출되고 있는 지점으로 불소계 화학물질 배출량과 수계영향권 지역 내 입주기업의 업종 특성의 영향일

Table 4. Detected Concentrations of PFOS and PFOA in Main Rivers²⁷⁾(2017 ~ 2021)

(Unit: ng/L)

No.	Main rivers	Sites	PFOS					PFOA				
			2017	2018	2019	2020	2021	2017	2018	2019	2020	2021
1	Han River	H1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
2		H2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
3		H3	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
4		H4	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
5		H5	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	22.87	N.D
6	Nakdong River	N1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
7		N2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
8		N3	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	97.3	56.3	86.6	49.4	42.8
9		N4	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	60.3	25.7	56.5	N.D	9.3
10		N5	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
11		N6	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	62.2	28.8	23.9	N.D	7.0
12		N7	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	58.0	41.2	36.2	N.D	7.7
13		N8	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	38.4	32.9	45.9	N.D	5.6
14	Geum River	G1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	5.4
15		G2	N.D	N.D	N.D	N.D	7.6	N.D	N.D	N.D	N.D	11.2
16		G3	N.D	N.D	N.D	N.D	5.4	590.4	26.9	24.6	N.D	5.2
17		G4	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	199.0	154.0	149.4	N.D	10.1
18	Yeongsan River	Y1	N.D	N.D	N.D	N.D	8.4	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
19		Y2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	5.3
20	Anseong Stream	A	N.D	N.D	N.D	N.D	7.1	38.7	38.0	51.7	30.4	46.9

것으로 추정된다.

Fig. 1은 2021년도 국내 주요 수계의 하천수 20개 지점에서 PFOS 및 PFOA가 검출된 지역을 나타내었는데, 12개 지점에서 검출되었고 8개 지점에서는 검출되지 않았다.

경기 지역 배출량의 대부분이 한강 수계영향권 지역인 이천, 파주에서 배출되고 있었으나 한강 수계의 H2-H5 지점에서 모두 불검출 되었고, 평택 및 화성에서 안성천으로 유입되는 기타 수계의 A(안성천 하구언) 지점에서는 PFOS · PFOA가 모두 검출되었다. 금강 수계 지역에서는 G2(미호천), G3(금강교) 지점에서 두 항목이 동시에 검출되었고, PFOA는 4

개 지점 모두에서 검출되었다. 낙동강 수계 지역은 대구를 관통하여 흘러 낙동강 중류 지점으로 합류되는 N3(금호강 하류) 지점에서 고농도로 검출된 이후 부산 · 경남 지역의 낙동강 하류 지점 N6-N8 지점까지 계속 검출되었다. 또 영산강 수계에서는 불소계 화학물질 배출량이 거의 없었으나 인접한 2개 지점에서 각각 다른 항목이 검출되었다.

3.3. 불소계 화학물질의 업종별 배출현황 및 특성

Table 5에서 업종별 불소계 화학물질 배출량 현황을 보면 12개 업종에서 13종(47건 중 34종 중복 제

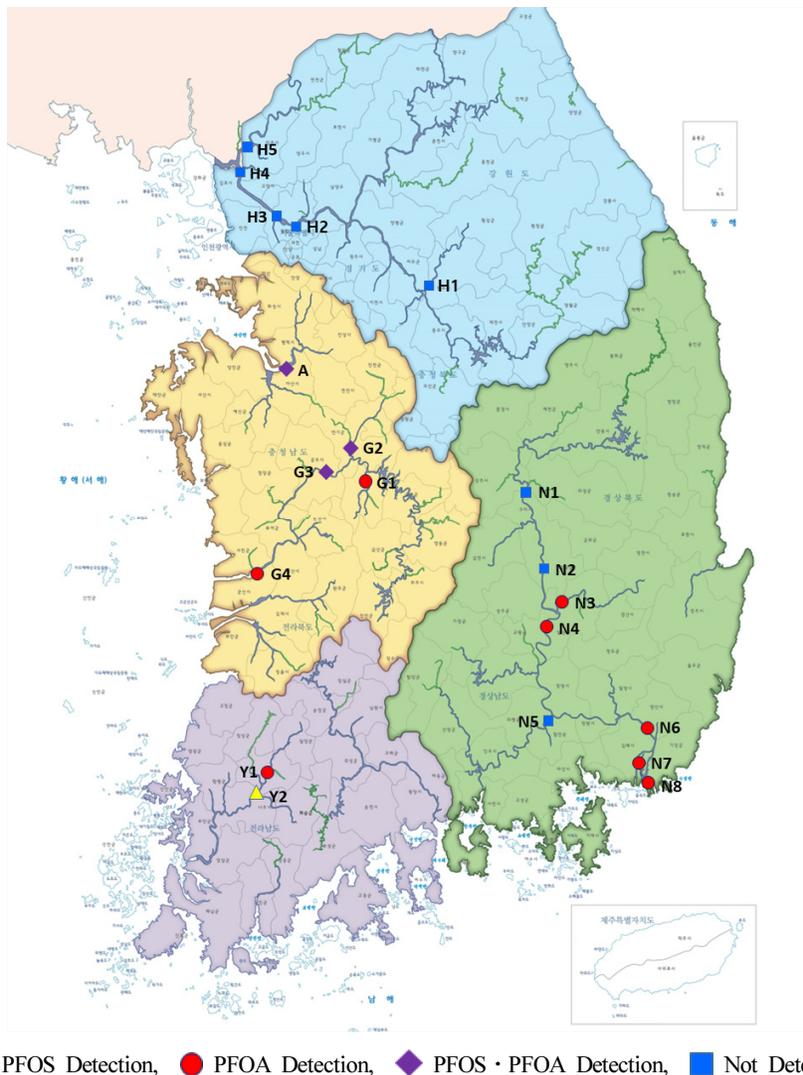


Fig. 1. PFOS and PFOA detection sites by main rivers (2021).

외)의 불소계 화학물질이 배출되고 있었으며, 업종별로 불소계 화학물질의 배출업체 수와 배출된 물질수 및 배출량을 확인할 수 있다.

12개 업종의 배출량을 살펴보면 ‘전자부품, 컴퓨터, 영상, 음향 및 통신장비 제조업’ 분야에서 60.1%로 가장 많았고, ‘비금속 광물제품 제조업’ 분야에서 27.4%, ‘화학물질 및 화학제품 제조업; 의약품 제외’ 분야에서 10.3%, ‘기타 기계 및 장비 제조업’ 분야에

서 1.4%로 4개 업종에서 전체 배출량의 99.2%의 비중을 차지하고 있었으며, 4개 분야 업종에서 사용하고 있는 물질은 12종(24건 중 12종 중복 제외)으로 조사되었다. 또 업종별 업체 수를 보면 10개 이상의 업체가 속해 있는 업종은 ‘전자 부품 등’이 69개, ‘화학물질 등’이 56개, ‘1차 금속제조업’이 30개, ‘비금속 등’ 업종이 12개, ‘금속 가공제품 등’이 11개로 5개 업종에서 178개 업체(중복 포함)에서 불소계 화

Table 5. Current Status of Fluorine-based Chemical Emissions by Sector of Industry²⁸⁾(2020)

No.	Sector of industry	Number of emission companies	Number of substances emitted	Place of business emissions (kg/year)			Consignment throughput (kg/year)		
				atmosphere	river or stream	Total	Wastewater treatment	Waste treatment	Total
1	Manufacture of electronic parts, computer, image, sound and communication equipment	69	6	739,653	0	739,653	4,121,415	5,049,231	9,170,645
2	manufacture of chemicals and chemical products; Excluding medicines	56	12	106,905	0	106,905	42,048	1,547,268	1,589,316
3	Other machinery and equipment manufacturing	6	2	31,753	468	32,221	28607	168,998	197,605
4	Primary metal manufacturing	30	6	15,318	13	15,330	103	20149	20252
5	electrical equipment manufacturing	7	5	11,369	0	11,369	249	7	255
6	Manufacture of rubber and plastic products	2	2	8,982	0	8,982	0	29,482	29,482
7	Manufacture of metal processing products; excluding machinery and furniture	11	4	8,535	35	8,570	8,725	24,190	32,915
8	Manufacturing of non-metallic mineral products	12	4	6,034	0	6,034	16,122	4,489,885	4,506,007
9	Waste collection, transportation, treatment and raw material recycling	3	1	947	0	947	0	0	0
10	waterworks	1	1	300	0	300	0	241	241
11	Manufacture of medical substances and pharmaceuticals	1	1	86	0	86	0	10,584	10,584
12	Automobile and trailer manufacturing	4	3	52	0	52	1	606	607
Total		202	47*	929,934	516	930,449	4,217,270	11,340,641	15,557,909

* The total of the number of substances emitted by sector of industry, 34 substances were emitted in duplicate

학물질을 취급하고 있는 것으로 조사되었다.

Table 6은 업종별로 배출되고 있는 불소계 화학물질 현황과 물질별로 취급되고 있는 업종 현황을 분석하였다. 배출량 기준으로 상위 4개 업종 중 가장 많은 종류의 불소계 화학물질을 배출하고 있는 업종은 2번 ‘화학물질 등’ 업종으로 12종의 물질을 배출하고 있었으며, 1번 ‘전자 부품 등’ 업종은 6종, 8번 ‘비금속 광물제품 등’ 업종은 4종, 3번 ‘기타 기계

등’ 업종은 2종의 물질을 배출하고 있다. 이들 4개 업종이 공통으로 배출하고 있는 화학물질은 Hydrogen fluoride와 Hydrofluorocarbons이며, 이 물질은 ‘고무 및 플라스틱제품 제조업’과 ‘전기장비 제조업’에서도 배출되고 있다.

업종별로 배출되는 물질 현황을 살펴보면 Hydrogen fluoride가 10종으로 가장 많은 업종에서 배출하고 있고 Hydrofluorocarbons이 7종, Ammonium bifluoride

Table 6. Emissions of Fluorine-based Chemicals by Sector of Industry and Substance (2020)

Sector of Industry / Substance	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Total
1	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●			10
2	●	●		●			●	●				●	6
3	●	●			●								3
4	●	●	●		●	●		●				●	7
5		●		●			●	●					4
6	●	●			●								3
7		●		●									2
8		●									●		2
9	●	●			●							●	4
10		●											1
11		●		●									2
12		●											1
13				●			●						2
Total	6	12	2	6	5	2	4	4	1	1	1	3	-

※Classification of substance and sector of industry

No.	Sector of industry	Substance name
1	Manufacture of electronic parts, computer, image, sound and communication equipment	Hydrogen fluoride
2	manufacture of chemicals and chemical products; Excluding medicines	Ammonium bifluoride
3	Other machinery and equipment manufacturing	Perfluorocarbons
4	Primary metal manufacturing	Hydrofluorocarbons
5	electrical equipment manufacturing	Sodium fluoride
6	Manufacture of rubber and plastic products	Sulfur hexafluoride
7	Manufacture of metal processing products; excluding machinery and furniture	Trifluoroborane
8	Manufacturing of non-metallic mineral products	Fluoroboric acid
9	Waste collection, transportation, treatment and raw material recycling	Disodium hexafluorosilicate
10	waterworks	Fluazinam
11	Manufacture of medical substances and pharmaceuticals	Flusulfamide
12	Automobile and trailer manufacturing	Dipotassium hexafluorosilicate
13		Fluosilicic acid

가 6종, Sodium fluoride와 Disodium hexafluorosilicate가 각 4종의 업종에서 배출되고 있다.

결국 배출량이 많은 Hydrogen fluoride, Ammonium bifluoride, Hydrofluorocarbons, Perfluorocarbons, Sodium fluoride 같은 화학물질들이 다양한 업종과 여러 지역에서 배출되면서 주요 수계의 여러 지점으로 지속적으로 유입되고 있어 수계 중 PFOS와 PFOA의 잔류 농도에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

Table 7은 전국 각 시·도 지역별로 배출되는 불소계 화학물질 현황과 물질별로 검출되는 지역 현황을 분석하였다. 우리나라 15개 광역시·도 중 서울과 강원 지역은 불소계 화학물질 배출량이 없어 Table에서 제외하였으며, 각 지역에서 배출되는 불소계 화학물질 현황을 보면 경기와 충남에서 8종,

울산에서 7종, 충북과 전북, 경남에서 6종, 경북에서 5종, 전남에서 4종의 물질들이 배출되고 있다. 이 중 부산, 울산, 전북, 전남, 인천 지역은 잔류성오염물 질측정망의 PFOS와 PFOA가 검출되는 수질 지점과는 수계영향권으로 볼 때 무관한 지역이다. 경남 양산에서 소량이 대기로 배출되고 있었으나 낙동강 하류 수계에서 검출되는 PFOS 및 PFOA의 잔류농도에 영향을 미칠 수준은 아니었다.

Hydrogen fluoride는 14개 배출 지역 중 13개 지역에서 광범위하게 배출되고 있고 Hydrofluorocarbons는 8개 지역, Ammonium bifluoride은 7개 지역, Sodium fluoride는 6개 지역, Fluoroboric acid가 5개 지역에서 배출되었다. 이 물질들은 연간 화학물질 배출량이 최소 7톤 이상으로 전국적으로 광범위하게 배출되

Table 7. Emissions of Fluorine-based Chemicals by Region (2020)

Substance	Region	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	Total
1		●	●	●	●	●	●		●	●	●	●	●	●	●	13
2		●	●	●					●		●	●	●	●		8
3		●		●			●		●		●	●			●	7
4		●	●	●			●				●	●				6
5		●	●					●	●		●					5
6		●	●	●			●									4
7		●	●	●			●									4
8									●				●			3
9				●							●		●			3
10				●							●	●			●	3
11		●										●				2
12						●										1
13									●							1
Total		8	6	8	1	2	5	1	6	1	7	6	4	2	3	-

※Classification of substance and region

No.	Substance name	Region	No.	Substance name	Region
1	Hydrogen fluoride	Gyeonggi	8	Fluorosilicic acid	Gyeongnam
2	Hydrofluorocarbons	Chungbuk	9	Trifluoroborane	Busan
3	Ammonium bifluoride	Chungnam	10	Dipotassium hexafluorosilicate	Ulsan
4	Sodium fluoride	Sejong	11	Fluazinam	Jeonbuk
5	Fluoroboric acid	Daejeon	12	Flusulfamide	Jeonnam
6	Perfluorocarbons	Gyeongbuk	13	Dipotassium hexafluorosilicate	Gwangju
7	Sulfur hexafluoride	Daegu	14		Incheon

고 있음을 알 수 있다.

‘화학물질 배출량조사’는 연간 제조·사용 총량이 1톤(I 그룹) 또는 10톤(II 그룹) 이상인 경우에만 해당되어 39개 업종의 415종 화학물질을 대상으로 한다. 화학물질정보시스템(NCIS)에 등재된 화학물질 46,100종 중 확인된 불소계 화학물질은 1,780종이나 본 연구에서 조사한 업종과 화학물질은 국내 전체 화학물질을 대상으로 하지 못하고 ‘화학물질 배출량조사’ 대상 물질로 국한되는 한계점을 가지고 있다.

3.4. PFOS · PFOA 검출과 수계영향권 내 지역의 산업분포 특성

Table 8은 업체별 화학물질 배출량 자료와 잔류성 유기오염물질 측정망 운영결과 자료를 활용하여 배출원 수계영향권 지역 내 PFOS 및 PFOA의 검출 지점으로 유입되는 배출량과 배출원 지역 및 배출원 관련 주요 산업을 조사하여 정리하였다.

한강 수계에는 경기 전체 배출량의 약 84%가 인천과 과주 지역의 반도체 및 디스플레이 관련 산업에서 배출되고 있는 것으로 조사되었으나, 배출원

Table 8. Characteristics of Emissions of PFOS and PFOA Detection Regions and Fluorine-based Chemicals (2021)

No.	Main Rivers	Sites	Region	Emission source aquatic area of influence	Emissions (kg)	Detection item(ng/L)		Related sector of industry
						PFOS	PFOA	
1	Han River	H1	Gyeonggi	Icheon City, Paju City	3,909,524	N.D	N.D	Semiconductor, Display
		H2				N.D	N.D	
		H3				N.D	N.D	
		H4				N.D	N.D	
		H5				N.D	N.D	
2	Geum River	N1	Chungbuk, Sejong City, Daejeon City, Chungnam	Jeungpyeong-gun, Jincheon-gun, Cheongju City, Sejong City, Daejeon City, Gongju City, Geumsan-gun, Nonsan City, Cheonan City	4,223,607	N.D	5.39	Chemical substance, Semiconductor, Display, Metal powder
		N2				7.55	11.22	
		N3				5.39	5.20	
		N4				N.D	10.11	
3	Nakdong River	N5	Gyeongbuk, Daegu City, Gyeongnam	Yeongju City, Gumi City, Chilgok-gun, Dalseong-gun, Yangsan City	5,972,697	N.D	N.D	Display, Semiconductor, Electronic parts
		N6				N.D	N.D	
		N7				N.D	42.79	
		N8				N.D	9.28	
		G1				N.D	N.D	
		G2				N.D	7.02	
		G3				N.D	7.72	
G4	N.D	5.62						
4	Yeongsan River	Y1	Gwangju City	Gwangsan-gu	755	8.35	N.D	
		Y2				N.D	5.29	
5	Anseong Stream	A	Gyeonggi, Some areas in Chungnam	Anseong City, Yongin City, Pyeongtaek City, Hwaseong City, Some areas of Ansan and Cheonan	618,426	7.11	30.44	Semiconductor

하부에 있는 한강 수계 지점에서는 PFOS·PFOA가 모두 검출되지 않았는데, 이것은 한강의 많은 유량의 영향으로 보인다.

금강 수계에는 충청권 불소계 화학물질의 약 75%가 배출되었고, 주요 배출원은 화학물질 제조, 반도체 및 디스플레이, 인쇄 등 관련 산업이었다. 청주, 진천, 공주 등 9개 수계영향권지역에서 배출되고 있었으며, Table 4를 보면 검출농도는 모두 20ng/L 미만이고 전 지점에서 PFOA가 검출되었고, PFOS는 2개 지점에서 검출되었다.

낙동강 수계는 4개 수계 권역 중 불소계 화학물질 배출량이 가장 많았고, 또 대구·경북 지역 배출량의 99.9%가 구미에서 배출되고 있었으며, 주요 배출원은 디스플레이, 반도체, 전기·전자제품 등의 관련 산업이었다. Table 4에서 PFOS는 5년 동안 한번도 검출되지 않았지만, PFOA는 5개 지점에서 4회나 검출되고 있음을 알 수 있다.

영산강 수계는 1톤 미만의 대기 배출량이 전부였으며, 2020년까지 PFOS·PFOA 모두 불검출 되었으나, 2021년에 처음으로 두 항목이 각 1개 지점에서 20ng/L 미만으로 검출되었다.

안성천 하구언 지점은 경기 지역 전체 배출량 중 한강 수계로 배출되는 양을 제외하면 82%가 이 지역으로 배출되고 있으며, 주요 배출원은 반도체와 화학물질 관련 산업이었다. Table 4에서 PFOS는 2021년 처음 검출되었고, PFOA는 5년 동안 지속적으로 검출되고 있으며, PFOS는 20ng/L 미만이고 PFOA는 모두 20ng/L 이상이었다. 수계영향권 지역으로는 주로 경기 지역의 평택, 화성, 용인, 안성 지역이었고 안산·천안 일부 지역도 이 수계로 연결되는 지역이었다.

화학물질 배출량조사 대상 물질로 국한되었지만 Table 8을 통해서 볼 때 국내 취급되는 불소계 화학물질의 대부분은 반도체와 디스플레이 관련 분야에서 배출되고 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 불소계 화학물질의 물질별, 지역

별, 업종별 배출량 현황 및 특성을 파악하고 주요 수계에 나타나는 PFOS와 PFOA의 검출 특성을 살펴보았다.

39개 업종 415종의 화학물질 배출량조사 대상 물질 중 12개 업종에서 13종의 불소계 화학물질이 배출되었고 Hydrogen fluoride(91%)와 Perfluorocarbons(4.6%)이 대표적인 물질이었다.

서울 및 강원 지역의 불소계 화학물질 배출량은 없었으며 경북, 경기, 충북, 충남 지역에서 약 98.2%의 양이 배출되었다. 지역별 직접적인 수계영향권인 낙동강, 안성천, 금강 수계 위주로 PFOS, PFOA가 검출되었고 농도도 비교적 높게 나타났으며, 공통적으로 배출되는 화학물질은 Hydrogen fluoride, Perfluorocarbons, Sodium fluoride, Sulfur hexafluoride 4종이었다.

반도체·디스플레이 및 전자 부품 제조 관련 업종의 ‘전자 부품, 컴퓨터, 영상, 음향 및 통신장비 제조업’ 분야에서 전체 배출량의 약 60%를 배출하였으며, 상위 4개 배출 업종에서 전체 약 99%를 배출하였다. PFOS와 PFOA 검출 지점의 수계영향권 내 공통적인 업종은 반도체와 디스플레이 관련 산업이었고, 그 외 화학물질과 금속 관련 산업도 일부 있는 것으로 나타났다.

국내 주요 수계에 나타나는 PFOS·PFOA 검출 특성의 경향은 불소계 화학물질의 배출량이 많고, PFASs 관련 화학물질을 취급하는 업종 및 사업장이 많은 수계영향권 내 지역에서 PFOS·PFOA가 비교적 높은 농도로 지속적으로 검출되고 있었고 수계 중의 각종 PFASs 잔류특성에 영향을 주었을 것으로 판단된다.

13종의 불소계 화학물질이 수계 내 PFASs 잔류 특성에 미치는 영향을 좀 더 명확하게 확인하기 위해서는 PFOS·PFOA 항목 이외 여러 PFASs 항목에 대한 분석 등의 추가 연구가 필요할 것으로 사료된다.

References

1. Organisation for Economic Co-operation and Development, OECD Portal on Per and Poly Fluorinated Chemicals, (2023). www.oecd.org/chemicalsafety/

- portal-perfluorinated-chemicals/ (Access date: May 1, 2023)
2. ENV/JM/MONO(2006)15, Lists of PFOS, PFAS, PFOA, PFCA, Related Compounds and Chemicals that May Degrade to PFCA, OECD Environment, Health and Safety Publications, (2007).
 3. Environmental Project No.1475, Survey of PFOS, PFOA and other Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances, Danish Environmental Protection Agency, Denmark, (2013).
 4. ENV/JM/MONO(2011)1, Survey on the Production, Use and Release of PFOS, PFOA, PFCA, their Related Substances and Products/Mixtures Containing these Substances, OECD Environment, Health and Safety Publications, (2011).
 5. ENV/JM/MONO(2007)11, Repor to fan OECD Workshop on Perfluorocarboxylic Acids (PFCAs) and Precursors, OECD Environment, Health and Safety Publications, (2007).
 6. Choe, E. K., Ra, J., Cho, Y. D., Song, K. B., Lee, S. and Seok, G., "Chemical Structural Approach to Understand Global Prohibition on Perfluorinated Compounds and their Uses", *Textile Coloration and Finishing*, 28(3), pp. 134~155. (2016).
 7. Prevedouros, K., Cousins, I. T., Buck, R. C. and Korzeniowski, S. H., "Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates", *Environ. Sci. Technol.*, 40(1), pp. 32~44. (2006).
 8. Giesy, J. P. and Kannan, K., "Perfluorochemical surfactants in the environment", *Environ. Sci. Technol.*, 36, pp. 146~152. (2002).
 9. Son, H. J., Yoo, S. J. and Roh, J. S., "Perfluorinated Compounds; New Challenge and Problem", *Korean Society of Environmental Engineers*, 31(12), pp. 1151~1152. (2009).
 10. BfR-Symposium, Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances(PFAS): Status Quo of Consumer Health Assessment on PFAS, Federal Institute for Risk Assessment(BfR), BfR-Symposium, 6-7 March, Berlin, pp. 31~37. (2014).
 11. Diderich, B., OECD Activities on Perfluorinated Chemicals, EU Workshop on Perfluorooctanoic Acid and its Ammonium Salt: Production, Use and Risk, Brussels, 4 May, (2010).
 12. Report Nr 7/06, Perfluorinated Substances and their Uses in Sweden, Swedish Chemicals Agency(KEMI), Sweden, (2006).
 13. Project Report 09/47, Survey, Screening and Analyses of PFCs in Consumer Products, Swerea IVF AB, Sweden, (2009).
 14. Madsen, K., OECD/UNEP Global PFC Group, POPs COP6, 29 April, (2013).
 15. Cho, C. R., Residual characteristics of perfluorinated chemicals in main coastal areas and main stream watersheds of Korea, Chonnam National University, pp. 105~114. (2008).
 16. Yeo, M.-K., Hwang, E. H. and Jeong, G. H., Distribution characteristics of perfluorinated compounds in major river water and sediment, *Analytical Science and Technology*, 25(5), pp. 313~323. (2012).
 17. [환경부, 전국 정수장 및 산업단지 과불화화합물 검출 실태조사] Ministry of Environment, A survey on the detection of perfluorinated compounds in water purification plants and industrial complexes nationwide, (2018).
 18. [환경부, 잔류성오염물질의 종류(환경부고시 제 2020-191호 [별표])] Ministry of Environment, Kind of persistent pollutant(Ministry of Environment Notice No. 2020-191[attached table], (2021).
 19. [환경부, 스톡홀름협약에 따른 허용용도 국내 적용 현황, (2011) / 스톡홀름협약에 따른 특정면제 국내 적용 현황, (2021)]. Ministry of Environment, Domestic use permitted under the Stockholm Convention, (2011) / Domestic uses specific exempted under the Stockholm Convention, (2021).
 20. National Institute of Chemical Safety, Pollutant Release and Transfer Registers(PRTR), <https://icis.me.go.kr/prtr/dscamtExamSystem/dmstcPrtnCrcmstnccs.do> (Access date: March 24, 2023)
 21. [환경운동연합, 국내 화장품 중 PFAS 모니터링

- 결과 보고서] Korea Federation for Environmental Movements, PFAS monitoring result report among domestic cosmetics, pp. 2~11. (2021).
22. National Institute of Environmental Research, National Chemicals Information System(NCIS), <https://ncis.nier.go.kr/mtr/mtrList.do> (Access date: March 24, 2023)
23. [화학물질안전원, 화학물질종합정보시스템] National Institute of Chemical Safety, Comprehensive Chemical Information System, <https://icis.me.go.kr/pageLink.do> (Access date: March 24, 2023)
24. National Institute of Chemical Safety, Pollutant Release and Transfer Registers(PRTR), <https://icis.me.go.kr/prtr/selectMtrListPopup.do> (Access date: March 24, 2023)
25. National Institute of Chemical Safety, Pollutant Release and Transfer Registers(PRTR), <https://icis.me.go.kr/prtr/prtrInfo/unitySearch.do> (Access date: March 24, 2023)
26. National Institute of Chemical Safety, Pollutant Release and Transfer Registers(PRTR), <https://icis.me.go.kr/prtr/prtrInfo/chartAreaSearch.do> (Access date: March 24, 2023)
27. [환경부, 잔류성유기오염물질 측정망 운영결과 보고서] Ministry of Environment, A report on the operation results of the persistent organic pollutant monitoring network, pp. 277~286, 374. (2021).
28. National Institute of Chemical Safety, Pollutant Release and Transfer Registers(PRTR), <https://icis.me.go.kr/prtr/prtrInfo/industrySearch.do> (Access date: March 24, 2023)