

부산지역 사업장폐수 내 과불화화합물(PFCs) 거동에 관한 연구

이주희, 윤나나, 김정미, 강성희, 박흥기

물환경연구부 토양폐기물팀

Emission Characteristics of Perfluorinated Compounds(PFCs) from Industrial Wastewater in Busan

Lee Joo-hee, Yoon Na-na, Kim Jeong-mi, Kang Sung-hee, Park Hong-gi

Soil & Waste Division

Abstract

The objective of this study is to investigate the emission characteristics of 13 perfluorinated compounds (PFCs) from wastewater in Busan. The 310 samples of wastewater were classified as 9 industrial categories. All samples were analyzed by liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS).

PFCs concentration of wastewater was in the range of ND~3.518 µg/L for PFBS, ND~0.732 µg/L for PFHxA, ND~0.406 µg/L for PFHpA, ND~2.516 µg/L for PFHxS, ND~1.12 µg/L for PFOA, ND~33.292 µg/L for PFOS, ND~19.418 µg/L for PFNA, ND~0.315 µg/L for PFDA and ND~0.018 µg/L for PFUdA. Among 13 PFCs, PFDoDA was detected in only one sample and PFDS, PFTrDA, PFTeDA were never detected in this study. The highest detection rate in wastewater was PFOA, and the highest detection concentration was PFOS. In Particular, PFCs concentration was generally high in wastewater related to plating, painting and waste consignment.

These results suggested that continuous monitoring of PFCs is needed in wastewater by emission facilities.

Key words : Wastewater, Perfluorinated compounds, LC-MS/MS

서 론

과불화화합물(Perfluorinated compounds, PFCs)은 탄화수소 사슬에 불소가 수소위치에 치환된 물질로서 세계적으로 4700여종이 있다고 알려져 있으며 크게 6개 이상의 탄소-불소사슬을 갖는 Perfluoroalkane Sulfonates(PFASs)와 7개 이상의 탄소-불소 사슬을 갖는 Perfluoroalkyl Carboxylic Acids(PFCAs)로 구분된다. PFCs는 물과 기름 모두에 반발작용을 하고 열적, 화학적으로 안정하고 광분해, 생분해, 가수분해, 대사분해에 저항하는 독특한 특징이 있는데 화학적 구조 중 기능기(Function group-)에 따라 다른 용도를 갖는다.^{1-6,21)}

PFCs는 1945년 3M사에서 처음 사용한 이래로 코팅제, 광택제, 반도체 세척용제, 계면활성제, 식품 포장재, 난연성 보온재, 중합체 첨가물 등 상업적으로 다양한 범위에서 사용되어져 왔다.^{5,11)} PFCs는 하.폐수처리장의 방류수에 포함되어 수 환경으로 유출되고 있으며 잔류하는 성질이 매우 강하여 원거리 지역의 극지방에서도 검출이 되고 있다.¹¹⁾ 또한, 자연 상태에서의 반감기(half-life)가 41년 이상으로 길어 환경 및 체내에 장기간 축적되어 내분비계 장애효과, 간독성, 발암, 임신장애, 태아기형, 면역체계 교란, 콜레스테롤 수치 상승 등을 유발하는 것으로 알려져 있다.^{1,2,5-9,12)}

PFCs 사용과 독성에 대한 문제점이 대두되면서 PFCs 중에서 유해성이 가장 높다고 알려진 PFOA는 세계보건기구(WHO) 산하 국제암연구소(IARC)에서 발암물질로 분류하여 관리되고 있고, 유럽 신화학물질 관리제도(REACH)에서도 PFOA와 PFOS를 제한물질로 지정하여 관리하고 있다.^{12,14-16)} 이 외에도 더 긴 사슬 형태로 존재하는 PFCAs도 PFCAs 제조 과정에서 불순물로 존재할 가능성이 있어 제한물질로의 지정을 고려하고 있다.²¹⁾

PFCs의 세계적인 규제 흐름에 따라 국내에서도 잔류성유기오염물질에 관한 스톡홀름협약에 의거 PFCs를 규제하고 있는데, 잔류성유기오염물질 관리 업무처리 지침(2019)에 따르면 PFOS는 취급제한물질로 지정하였으며 PFOA는 개정 및 특정면제등록 등을 검토하여 취급금지물질로 지정할 예정이다.^{12,14)} 특히, 국내에서는 2018년 대구 수돗물에서 PFCs가 다량 검출되었다는 보도에 따른 논란이 일면서 PFCs에 대한 관심과 우려가 더욱 고조되고 있다. 이에 환경부에서는 2018년 8월부터 수질오염물질 지정 등에 관한 지침에

따라 낙동강청, 대구청, 대구시를 대상으로 PFCs 3종(PFHxS, PFOA, PFOS)을 감시항목으로 지정·관리를 시작하였고, 현재는 대상기관을 전제기관(시도 보건환경연구원, 유역(지방)환경청)으로 확대하여 관리하고 있다. 또한, 2018년도에 먹는물에 대한 PFHxS, PFOA, PFOS 3종의 수질감시기준이 설정되면서 공공수역으로 방류수를 배출하는 폐수배출시설 대한 PFCs 배출허용기준 마련이 더욱 요구되는 실정이다.

하지만 국내에서는 PFCs와 관련하여 낙동강, 영산강 등의 수계나 해수에서의 PFCs 분포, 정수장 또는 하.폐수처리장에서 처리공정에 따른 PFCs 모니터링, PFCs 인체 노출량 등의 연구에 국한되었고, 향후 폐수배출시설의 PFCs 규제에 대비해 PFCs의 주 배출원으로 간주되는 사업장폐수 방류수의 PFCs 배출특성에 대한 연구가 필요하다고 판단하였다.

따라서, 본 연구에서는 현재 수질오염물질 감시항목으로 지정된 PFHxS, PFOA, PFOS 3종을 비롯하여 국내·외 문헌조사 결과 대표적으로 검출되는 PFSA 계열 4종과 PFCA 계열 9종을 포함한 총 13종을 분석 대상으로 하였다. 이에, 부산지역에서 배출되는 사업장폐수 방류수 내 PFCs 13종의 거동특성을 파악하여 PFCs 배출원 점검·관리에 활용하고 수질오염물질 지정 및 배출허용기준 설정을 위한 기반을 마련하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 사업장폐수 시료의 분류

연구대상 시료 중 사업장폐수 시료는 2020 ~ 2021년 부산지역 사업장폐수 지도·점검 시 구·군에서 의뢰된 시료 중 310건을 선정하였으며, 배출원(업종)은 제 10차 한국표준산업분류 중분류 기준(77종) 및 「물환경보전법 시행규칙」 별표4에 제시된 폐수배출시설 분류(82종)에 따라 분류하였고 Table 1에 나타내었다.

2. LC-MS/MS를 이용한 PFCs 13종 분석

사업장폐수 방류수 중 PFCs는 수질오염공정시험기준 ES 04506.1 과불화화합물-액체크로마토그래피-텐덤질량분석법을 참조하여 LC-MS/MS로 분석하였다. 국내에서 주로 사용되어왔던 PFCs는 20여 종이 넘게 있는 것으로 추정되나¹⁶⁾, 현재 수질오염물질 감시항목으로 지정하여 관리 중인 PFHxS(과불화헥산술포산), PFOA(과불화옥탄산), PFOS(과불화옥탄술포산) 3종

Table 1. Industrial categorization targeted in this study

한국표준산업분류/중분류(77)	구분 폐수배출시설분류(82)	의뢰 건수	사업장 규모					배출 지역		
			1중	2중	3중	4중	5중	가	나	특례
10)식품 제조업 11)음료 제조업	4)도축, 육류·수산물 가공 및 저장처리시설 7)낙농제품 및 식용빙과류 제조시설 8)곡물 가공품 제조시설 13)가타 식품 제조시설 14)알콜음료 제조시설	31	3	5	4	11	8	12	18	1
13)섬유제품 제조업 20)화학물질 및 화학제품 제조업	27)석유화학계 기초화합물 제조시설 30)가타 기초유기화합물 제조시설 33)합성염료, 유연제 및 기타 착색제 제조시설 36)합성수지 및 기타 플라스틱물질 제조시설 46)접착제 및 젤라틴 제조시설 48)가타 분류되지 아니한 화학제품 제조시설 49)화학섬유 제조시설	11	5	1	2	2	1	8	3	0
23)비금속 광물제품 제조업	51)유리 및 유리제품 제조시설 52)도자기 및 기타 요업제품 제조시설 53)시멘트/석회/플라스터 및 그 제품 제조시설 54)가타 비금속 광물제품 제조시설	6	0	0	1	2	3	4	2	0
24)1차 금속 제조업	55)1차 철강 제조시설 57)비철금속 제련, 정련 및 합금 제조시설 60)가타 비철금속 압연, 압출 및 연산제품 제조시설	36	7	10	8	6	5	12	22	2
25)금속가공제품 제조업	63)금속가공제품 제조시설 80)도금시설(공통시설)	33	0	8	6	5	14	20	13	0
37)하수, 폐수 및 분뇨 처리업 38)폐기물수집, 운반, 처리 및 원료 재생업	75)폐수처리업의 폐수장치시설 및 폐기물처리업의 폐수발생시설	48	0	1	9	38	0	3	45	0
47)소매업(자동차제외) 95)개인 및 소비용품 수리업	81)운수장비 수선 및 세차 또는 세척 시설	102	0	0	0	3	99	25	77	0
86)보건업	74)병원시설	18	0	0	0	2	16	1	17	0
기타업종 (21/22/26/28/35/41/79/969)	70)화학발전시설 37)의료용물질 및 의약품 제조시설 50)고무제품 및 플라스틱제품 제조시설 67)반도체 및 전자부품제조시설 76)세탁시설 79)이화학 시험시설 82)제1호부터 제81호까지의 분류에 속하지 아니하는 시설(건설업, 항공부품제조, 변압기제조)	25	5	0	8	4	8	10	15	0
계(건)		310								

과 국내·외 문헌조사 결과 대표적으로 검출되는 물질 9종을 추가하여 총 13종을 연구대상으로 하였다. PFCAs는 PFOA를 비롯한 완전 불화된 탄소사슬이 더 적거나 큰 동종물질을 포함하는 카르복실산을 지칭하며, PFASs는 PFOS를 비롯한 완전 불화된 탄소사슬이 더 적거나 큰 PFOS 동종물질을 모두 포함하는 술폰산을 지칭한다. 이번 연구에 선정된 PFCs 13종은 PFASs와 PFCAs로 구분하여 그 분자식과 물리화학적 특성을 Table 2^{8,10,11)}에 나타내었다.

사업장폐수 방류수는 균일하게 잘 섞은 후 일정량을 원심분리한 뒤 상등액만 취하여 즉시 전처리를 하거나 바로 전처리를 할 수 없는 경우에는 분석 전까지 4°C 냉장고에 보관하였다. 최대한 발생 가능한 오염이나

손실을 줄이기 위하여 실험과정 동안 분석물질이 흡착될 가능성이 있는 유리제품과 테플론 재질의 실험도구 사용을 배제하였다.

PFCs 13종 분석을 위해 HLB(Oasis, 6cc) 카트리지를 사용하였으며 카트리지에 메탄올과 증류수를 통과시켜 Conditioning하였다. 그 다음 10mL/min의 일정한 속도로 시료를 Loading하여 흡착하였다. Washing이 필요한 경우 증류수를 이용하여 PFCs를 제외한 방해간섭물질을 제거하였고, Elution 단계에서는 0.1% 암모니아 포함용액을 카트리지에 통과시켜 분석대상물질을 용출시켰다. 용출된 시료는 질소농축장치(40°C 유지)를 이용하여 최종부피가 0.5 mL 이하가 되도록 농축시킨 다음 내부표준물질과 메탄올을 첨

Table 2. Physicochemical properties of PFCs

Group	Compounds	CAS Number	Molecular Formula	M.W. (g/mol)	Water solubility (mg/L)	Acidity (pKa)
Perfluoro-alkane sulfonates (PFASs)	PFBS	375-73-5	C ₄ HF ₉ O ₃ S	300.1	-	0.14
	PFHxS	355-46-4	C ₄ F ₉ SO ₃	400.1	7.59	0.14
	PFOS	Various	C ₈ F ₁₇ SO ₃	500.1	-	-3.27
	PFDS	-	C ₁₀ F ₂₁ SO ₃	600.1	-	-
Perfluoro-carboxylic acids (PFCAs)	PFHxA	307-24-4	C ₅ F ₁₁ COOH	314.1	2.95×10	0.84
	PFHpA	375-85-9	C ₆ F ₁₃ COOH	364.1	-	-
	PFOA	335-67-1	C ₇ F ₁₅ COOH	414.1	3.4×10 ³	2.5
	PFNA	375-95-1	C ₈ F ₁₇ COOH	464.1	1.8×10 ⁻¹	0.52
	PFDA	335-76-2	C ₁₀ F ₁₉ COOH	514.1	2.8×10 ⁻²	2.606
	PFUdA	2058-94-8	C ₁₀ F ₂₁ COOH	564.1	1.5×10 ⁻³	3.128
	PFDoDA	307-55-1	C ₁₁ F ₂₃ COOH	614.1	7.59×10 ⁻⁵	-
	PFTrDA	72629-94-8	C ₁₂ F ₂₇ COOH	664.1	-	-
	PFTeDA	376-06-7	C ₁₃ F ₂₇ COOH	714.1	-	-

Table 3. Analytical conditions of LC-MS/MS

Items	Conditions
LC-MS/MS	SCIEX Qtrap 5500
Column	Fusion RP(50mmx2mmx4μm)
Column Temperature	40°C
Flow	0.30 mL/min
Injection Volume	20 uL
Ionspray Mode	ESI(negative)
Ionspray Voltage	4500V
Mobile Phase	A : 5mM Ammonium Acetate with 0.02% Formic Acid in water, B : MeOH
Gradient	Time (min) 0 1.0 1.5 6.0 6.1 7.0 7.1 10.0
	Solvent B (%) 5 5 65 85 100 100 5 5

가하여 최종부피가 1 mL가 되도록 하였다. 시료 내 존재하는 PFCs 13종 분석을 위해 Fusion RP 칼럼이 부착된 LC-MS/MS(SCIEX Qtrap 5500)를 사용하였으며 기기분석 조건은 아래 Table 3, 4에 나타내었다. 정량한계 미만은 불검출로 간주하였다.

PFCs 표준물질 13종(PFBS, PFHxA, PFHpA, PFHxS, PFOA, PFOS, PFNA, PFDA, PFUdA,

PFDS, PFDoDA, PFTrDA, PFTeDA), 정량용 내부표준물질 8종(¹³C₂-PFHxA, ¹³C₄-PFOA, ¹³C₅-PFNA, ¹³C₂-PFDA, ¹³C₂-PFUnDA, ¹³C₂-PFDoDA, ¹⁸O₂-PFHxS, ¹³C₄-PFOS), 실린지 첨가용 내부표준물질 2종(¹³C₈-PFOA, ¹³C₈-PFOS)은 Wellington Laboratories Co.(Canada)사로부터 구입하여 사용하였다.

Table 4. MRM for target compounds

Compounds	Parent ion	Product ion	RT	DP (volts)	CE (volts)
PFBS	299	80, 99	2.56	95	52, 40
PFHxA	313	269, 119	2.63	45	14, 28
PFHpA	363	319, 169	2.73	55	14, 26
PFHxS	399	80, 99	2.74	75	76, 68
PFOA	413	369, 169	2.86	10	16, 26
PFOS	499	80, 99	3.09	50	96, 84
PFNA	463	419, 219	3.10	50	16, 26
PFDA	513	469, 219	3.41	50	18, 26
PFUdA	563	519, 269	3.81	30	18, 28
PFDS	599	80, 99	3.80	110	114, 108
PFDoDA	613	569, 319	4.26	90	20, 28
PFTrDA	663	619, 169	4.76	70	20, 36
PFTeDA	713	669, 169	5.24	80	20, 38

결과 및 고찰

부산지역 사업장폐수 방류수 내 PFCs 13종을 분석하여 다음과 같이 배출업종별 거동 특성을 파악하였다.

1. 시료의 분류

제10차 한국표준산업분류(KSIC)의 중분류 및 「물환경보전법 시행규칙」별표4에 제시된 폐수배출시설 분류를 참조하여 사업장폐수 시료 310건을 총 9개 업종으로 분류하였다. 연구대상 시료는 세차업/주유소(102건) > 폐수/폐기물처리업(48건) > 1차금속 제조업(36건) > 도금업/금속가공제조업(33건) > 식/음료 제조업(31건) > 병원(18건) 순으로 다수를 차지하였다. 기타업종은 의뢰 건수가 5건 미만 소수 업종을 묶어서 분류하였으며 발전업, 건설업, 세탁업, 전자부품제조업, 의약품제조업, 이화학실험실, 기타 제조업 등을 포함하였다. 업종별 의뢰비율은 Fig. 1.에 나타내었다.

연구대상으로 선정한 사업장폐수 시료를 구·군별로 분류한 결과 사하구(48건), 사상구(48건) > 강서구(42건) > 기장군(34건) > 해운대구(24건), 부산진해경제자유구역청(24건) > 남구(23건) > 서구(21건) 등의 순으로 나타났다. 부산시 주요 산업단지가 분포되어있는 지역에서 시료 의뢰건수가 많았고, 시료는 구·군별 의뢰비율 및 업종을 참고하여 선정하였다. 구·군별 의뢰업종을 보면 의뢰건수가 상대적으로 많은 사하구, 사상구, 강서구, 기장군에서 다양한 업종의 사업장

폐수를 의뢰하였다.

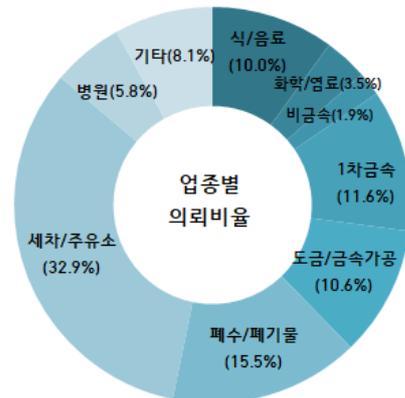


Fig. 1. Samples classified under industrial categories according to the 10th Korea Standard of Industry Classification.

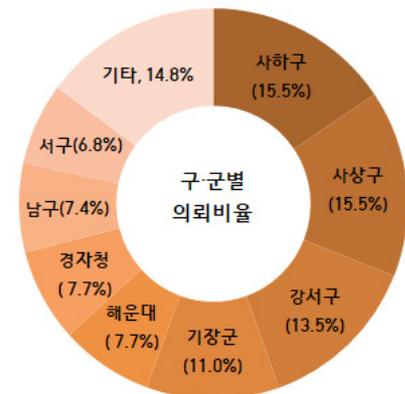


Fig. 2. Proportion by administrative district on industrial wastewater used in this study.

2. 사업장폐수 중 PFCs 농도수준

부산지역 사업장폐수 310건에 대한 PFCs 13종을 물질별로 분석한 결과를 Table 5에 나타내었다. PFHxS는 ND ~ 2.516 µg/L, PFOA는 ND ~ 1.212 µg/L, PFOS는 ND ~ 33.292 µg/L로 검출되었고, PFBS는 ND ~ 3.518 µg/L, PFHxA는 ND ~ 0.732 µg/L, PFHpA는 ND ~ 0.406 µg/L, PFNA는 ND ~ 19.418 µg/L, PFDA는 ND ~ 0.315 µg/L, PFUdA는 ND ~ 0.018 µg/L, PFDoDA는 ND ~ 0.009 µg/L 수준을 나타내었다.

검출건수를 보면 총 310건의 시료 중 PFOA가 228건으로 가장 검출빈도가 높았고 PFHxA가 183건, PFHpA 107건, PFHxS 82건, PFOS 78건, PFBS 77건, PFNA 23건, PFDA 12건, PFUdA 2건, PFDoDA 1건순으로 검출되었다.

사업장폐수의 물질별 결과를 보면 검출결과가 상이하였는데, 주요 배출물질은 PFOA와 PFOS이었고 PFNA와 PFBS도 주목할 필요가 있었다. PFOA는 검출률은 가장 높았으나 평균검출농도는 낮은 수준이었는데, 이는 PFOA는 여러 제품 생산 시 주성분으로 사용되지 않았더라도 공정상에 사용되어 불순물 등의 형태로 최종 제품에 존재할 가능성이 높은 물질이기 때문인 것으로 사료된다.¹⁰⁾ PFOS는 PFOA보다 검출률은 낮았지만 최고검출농도가 33.292 µg/L로 PFOA의 약

27배에 달하는 매우 높은 수준이었다. PFOS는 도금 산업, 항공 산업, 반도체 산업 등에서 대체물질이 개발되기 전까지 제한적으로 사용 가능하기 때문에 현재까지도 환경 중에 고농도로 검출될 가능성이 충분하다고 판단된다. PFNA는 불소 고분자인 PVDF(Polyvinylidene fluoride) 생산 시 보조제로 사용되어¹⁰⁾ 전자제품, 조리용기, 섬유, 반도체 등에 잔류할 가능성이 있다고 사료되며¹⁰⁾, PFBS는 PFOS, PFNA 다음으로 평균검출농도가 높게 나타났는데 이는 3M사에서 PFOS와 그 관련물질의 생산을 중단하면서 PFOS(C8)보다 짧은 사슬을 가지는 PFBS(C7)를 대체물질로 채택하면서 다양한 산업 시장에 유통되어 사용되어왔기 때문으로 간주된다.

3. 배출업종별 PFCs 분포특성

사업장폐수 중 PFCs 거동을 파악하기 위해 검출된 PFCs 농도를 배출업종별로 Fig. 3. ~ Fig. 11.에 나타내었다.

식음료제조업의 경우, PFCs 13종 중 PFHxA, PFOA 검출 비율이 높았고 고분자물질들은 단 1건도 검출되지 않았다. PFBS 농도에서 이상치를 나타내는 시료가 있었는데 이는 수산물가공 및 피혁 제조업체의 폐수를 처리하는 공동방지사설운영기구로 확인되었다. 단, 이번 연구에서 조사된 모든 수산물 가공업 시료에서 PFBS 농도가 높게 나타난 것은 아니며, 피혁

Table 5. Total Content of PFCs from industrial wastewater in Busan

Compounds	Criteria(µg/L)						Concentration(µg/L)		검출수 (건)
	먹는물 수질감시기준	미국	일본	호주	캐나다	영국 독일	Mean	Range	
PFBS	-	-	-	-	-	-	0.034	ND ^{a)} ~3.518	77
PFHxA	-	-	-	-	-	-	0.019	ND~0.732	183
PFHpA	-	-	-	-	-	-	0.008	ND~0.406	107
PFHxS	0.48	-	-	0.07	0.6	0.3	0.035	ND~2.516	82
PFOA	0.07	0.07	-	0.56	0.2	0.3	0.019	ND~1.212	228
PFOS	(개별, 합계)	(개별, 합계)	-	0.07	0.6	-	0.309	ND~33.292	78
PFNA	-	-	-	-	-	-	0.065	ND~19.418	23
PFDA	-	-	-	-	-	-	0.002	ND~0.315	12
PFUdA	-	-	-	-	-	-	ND	ND~0.018	2
PFDS	-	-	-	-	-	-	ND	ND	0
PFDoDA	-	-	-	-	-	-	0.000	ND~0.009	1
PFTTrDA	-	-	-	-	-	-	ND	ND	0
PFTeDA	-	-	-	-	-	-	ND	ND	0

^{a)} ND : Not detected

제조 시 발생하는 폐수를 공동처리하는 수산물가공업 폐수에서만 높게 나타남을 확인할 수 있었다. Clara et al.(2008) 등의 연구에서 피혁/세탁업에서는 PFCAs에 비해 PFASs의 농도가 높게 검출된 것으로 보아 피혁 제조 시 수분 및 유분 반발제 등의 용도로 PFBS를 사용했거나 그 전구물질로부터 분해되어 생성되었을 가능성이 있다고 보고하고 있지만³⁾, 본 연구에서는 해당 공동방지시설로 유입되는 개별 원수의 특성을 조사하지는 않았기 때문에 피혁 제조 시 발생하는 폐수의 영향이라고 단정 짓기는 어려웠다. 그 외 시료에서는 대체로 낮은 농도 수준을 나타내었다.

화학/염료 제조업에서는 PFASs보다 PFCAs가 다수 검출됨을 확인하였고 전체적으로 0.5 µg/L 미만의 낮은 농도를 보였는데, 이는 과거 섬유·염색 분야에서 PFCs가 널리 사용되어왔지만 현재 여러 국제협약에서 사용을 규제함에 따라 사용량이 줄었기 때문으로 사료된다. 나이키, 아디다스, 푸마, GAP, H&M 등 세계적인 의류 브랜드가 그린피스 등에 동조하여 유해물질 무방출 달성을 목표로 하는 등 여러 협약에서 섬유 제품에 함유되는 유해물질을 규제함으로써 섬유제조 분야에 영향을 준 것으로 보여진다.¹⁰⁾

도금/금속가공업의 경우, 다른 업종에 비해 전반적으로 PFCs 농도가 높게 나타났으며 이상치에 해당하는 높은 데이터가 다수 검출되었다. 도금/금속가공업은 세부업종에 따른 편차가 커서 업종을 크게 도금업과 금속가공업으로 구분하여 살펴보았다. 도금업은 도금폐수를 처리하는 공동운영방지시설까지 포함하였으며 금속가공업은 탭밸브 제조업, 절삭가공업, 볼트 및 너트제조업, 자동차부품제조업, 항공용부품제조업 등을 포함하였다. 세분화하여 살펴본 결과 도금업에서 PFASs의 농도가 매우 높게 나타나는 것을 확인할 수 있었는데, 특히 PFOS 농도가 최대 33.292 µg/L에 달하는 매우 높은 수준으로 검출되었고 PFHxS 2.516 µg/L, PFBS 0.923 µg/L로 나타났다. 이는 크롬, 구리, 니켈 도금 시 PFOS를 사용해왔던 것에 기인하는 것으로 판단되며, PFOS 및 그 관련물질이 크롬도금 시 김서림 방지제, 양극산화 및 산세척 등의 도금산업에서 제한적으로 사용되었다는 OECD 조사결과(2009년)와도 상응한다고 볼 수 있다. 이뿐 아니라, 국내에서 2007년 반도체 산업에 48kg의 PFOS가 사용되었고 반도체업체의 폐수가 다량의 PFOS를 함유하고 있다고 보고된 점¹²⁾, 대부분의 선행 연구결과에서 금속도금 및 화학 산업단지지역의 하천수나 금속도금관련 산

업폐수처리장의 방류수에서 PFOA에 비해 PFOS가 주로 검출되었다고 나타난 것과 유의한 결과라고 판단된다.

폐수/폐기물 처리업의 경우, 46건의 시료 중 43건에서 PFCs가 검출되었으며 다른 업종에 비해 전반적으로 높은 농도를 나타내었다. 여러 업종에서 배출되는 다양한 성상의 폐수를 수탁 처리하는 곳이 많아 검출률과 검출농도가 상대적으로 높았던 것으로 사료된다. Fig. 8. 에 표시된 결과를 보면 PFBS와 PFNA 농도가 각각 3.518 µg/L, 19.418 µg/L로 이상치 수준의 높은 농도를 나타낸 시료가 있었는데, 이는 PFOS와 PFOA의 사용규제에 따라 대체물질로 사용되었을 가능성이 높은 것으로 간주된다. PFBS는 짧은 사슬을 가지는 PFASs로 PFOS 대체물질로 사용되어왔고, PFNA는 PFOA와 비슷한 역할로 주요성분은 아니더라도 섬유, 전자제품, 반도체 등에 사용되는 불소 고분자 PVDF 공정 중에 사용되어 잔류할 가능성이 있는 물질이다.¹⁰⁾

세차/주유소의 PFCs 13종 검출결과를 보면 7건의 시료를 제외한 대부분의 시료는 먹는물 수질감시기준 미만으로 나타났고 PFDS, PFTrDA, PFTeDA는 검출되지 않았다. 세차/주유소 업종에서는 PFASs보다 PFCAs가 더 빈번하게 검출됨을 확인할 수 있었고, 그 중 PFOA는 검출률이 83.3%로 대부분의 시료에서 검출되었는데 농도는 시료별로 현저한 차이를 나타내었다. 단, Fig. 9.를 살펴보면 1건의 세차업 시료에서 특이점이 발견되었는데 이 시료에서는 PFOA 농도가 1.212 µg/L로 먹는물 감시기준의 약 17배에 달하는 높은 농도를 보였고 PFHxA 0.085 µg/L, PFHpA 0.158 µg/L, PFNA 0.140 µg/L, PFDA 0.315 µg/L, PFUDA 0.012 µg/L, PFDoDA 0.009 µg/L로 다른 시료에 비해 PFCAs가 높은 농도로 검출되었다. 310건 시료 중 유일하게 PFDoDA가 검출되었으며 PFASs는 전혀 검출되지 않았다. 해당 폐수를 배출하는 시설은 운수장비수선 및 세척시설로 도장처리도 하는 시설이었으며 세제, 용수, 페인트 등을 원료로 사용하는 것으로 확인되었다. 국립환경과학원의 과불화화합물의 환경 중 배출량 추정연구(I)(2010)에서 보고한 바와 같이 PFCs는 김서림 방지제(자동차 유리)나 표면용 세제(자동차 왁스, 금속 기름기제거제), 코팅제(먼지방지용 페인트 첨가제) 등의 용도로도 사용된다. 즉, 운수장비 세척·수선·도장 작업을 동시에 하는 세차업 시료에서는 PFCs가 검출될 가능성이 충분하다고 볼 수 있다.

그 외, 비금속 제조업, 1차금속 제조업, 병원, 기타 업종은 PFCs가 전반적으로 낮은 농도로 검출되었으며

PFuDA, PFDS, PFDoDA, PFTrDA, PFTeDA는 공통적으로 검출되지 않았다.

즉, 사업장폐수 내 PFCs는 업종별로 농도편차가 크

고 물질별 농도분포가 상이한 것으로 나타났는데, 이는 업종별로 사용 원료에 기인한 폐수의 고유특성이 다르기 때문으로 판단된다.

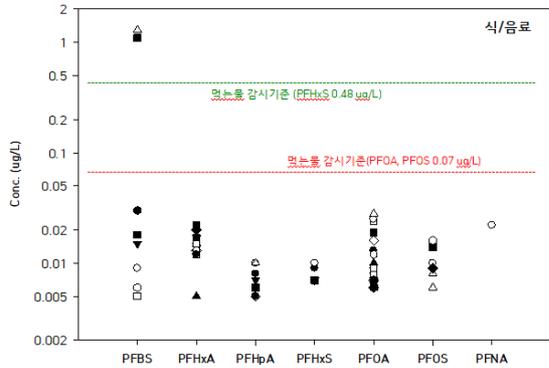


Fig. 3. Concentration of PFCs in industrial wastewater derived food and beverage industry.

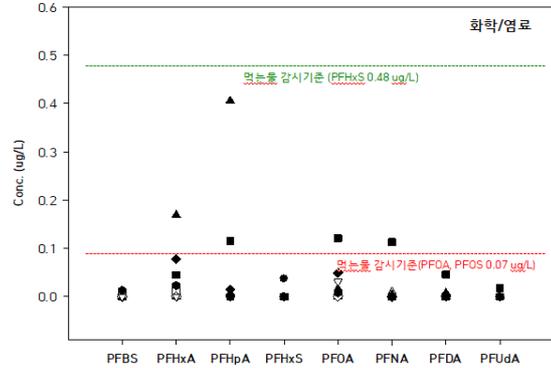


Fig. 4. Concentration of PFCs in industrial wastewater derived chemical and dyeing industry.

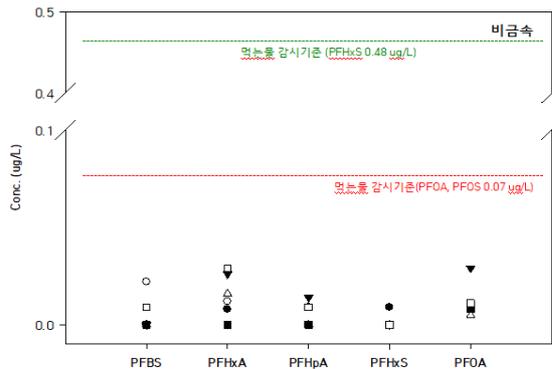


Fig. 5. Concentration of PFCs in industrial wastewater derived nonmetal manufacturing industry.

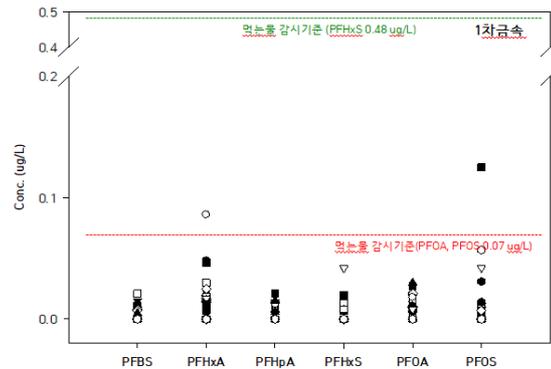


Fig. 6. Concentration of PFCs in industrial wastewater derived primary metal industry.

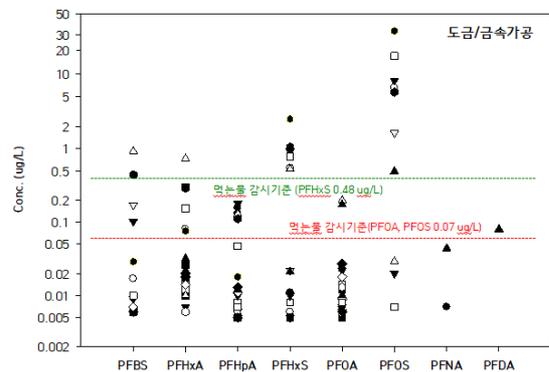


Fig. 7. Concentration of PFCs in industrial wastewater derived metal processing and plating industry.

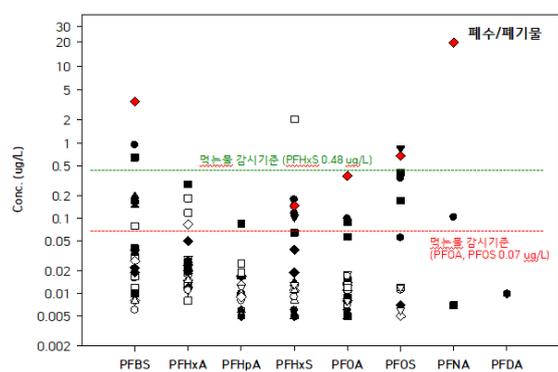


Fig. 8. Concentration of PFCs in industrial wastewater derived wastewater and wastes treatment industry.

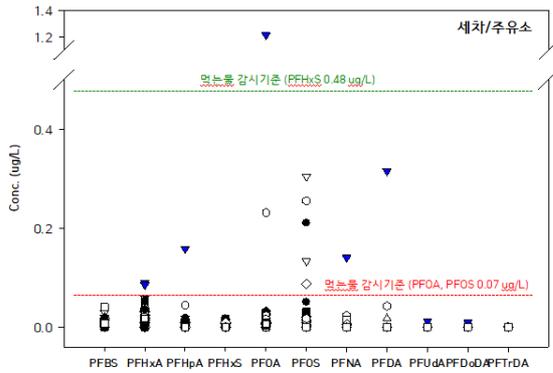


Fig. 9. Concentration of PFCs in industrial wastewater derived transportation apparatus washing industry and gas station.

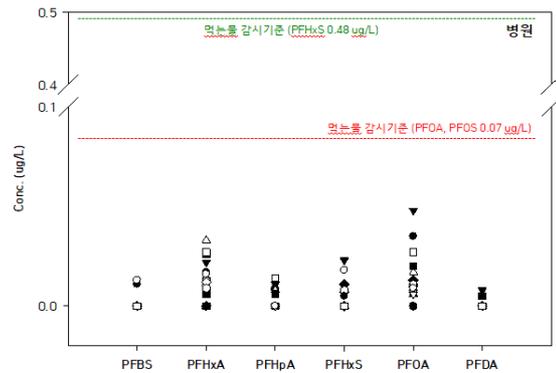


Fig. 10. Concentration of PFCs in industrial wastewater derived hospital.

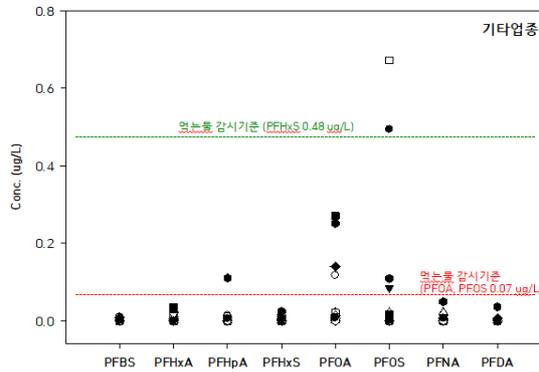


Fig. 11. Concentration of PFCs in industrial wastewater derived the rest industry.

결론

본 연구는 부산지역 사업장폐수 내 PFCs 거동을 선제적으로 파악하여 배출허용기준 설정을 위한 기반을 마련하고자 실시하였으며, 2020 ~ 2021년 의뢰된 부산지역 사업장폐수 310건에 대하여 PFCs 13종의 배출특성을 분석한 결과는 다음과 같다.

1. 부산지역 사업장폐수 시료 310건의 배출원은 물환경보전법 시행규칙 별표4에 제시된 폐수배출시설 분류 및 제10차 한국표준산업분류 중분류 기준을 참조하여 분류하였다. 그 결과, 세차/주유소(102건) > 폐수/폐기물 처리업(48건) > 1차금속 제조업(36건) > 도금/금속 가공업(33건) > 식음료 제조업(31건) > 병원(18건), 기타(25건) 등 총 9개 업종으로 나타났다.
2. 사업장폐수에서 물질별 검출건수는 PFOA(228) > PFHxA(183) > PFHpA(107) > PFHxS(82) >

- PFOS(78) > PFBS(77) 등의 순이었으며 PFDS, PFTrDA, PFTeDA는 단 1건도 검출되지 않았다.
3. 사업장폐수에서 물질별 검출농도는 PFHxS는 ND ~ 2.516 $\mu\text{g/L}$, PFOA는 ND ~ 1.212 $\mu\text{g/L}$, PFOS는 ND ~ 33.292 $\mu\text{g/L}$ 로 검출되었고, 그 외 PFBS는 ND ~ 3.518 $\mu\text{g/L}$, PFHxA는 ND ~ 0.732 $\mu\text{g/L}$, PFHpA는 ND ~ 0.406 $\mu\text{g/L}$, PFNA는 ND ~ 19.418 $\mu\text{g/L}$, PFDA는 ND ~ 0.315 $\mu\text{g/L}$, PFUdA는 ND ~ 0.018 $\mu\text{g/L}$ 수준을 나타내었다.
 4. 사업장폐수 내 PFCs 13종 업종별 배출특성을 살펴본 결과, 식음료 제조업에서는 주로 PFHxA, PFOA가 검출되었고, 세차/주유소에서는 주로 PFCAs가 검출되었으며 대부분 먹는물 수질감시기준 미만의 농도를 나타내었다. 폐수/폐기물 처리업에서는 PFBS와 PFNA 농도가 매우 높은 수준으로 나타났는데, 여러 업종에서 배출되는 다양한 폐수를 수탁 처리하는 곳이 많아 상대적으로 높았던 것으로 사료된다. 세차/주유소 시료는 대부분 낮은

농도로 검출되었으나, 1건의 시료에서 PFCAs가 다량 검출었는데 운수장비세척·수선·도장 작업을 같이 수행하는 시설에서 배출되는 사업장폐수로 확인되었다. 그 외 화학/염료 제조업, 비금속 제조업, 1차금속 제조업, 병원, 기타업종은 다른 업종에 비해 전반적으로 낮은 농도로 검출되었다.

5. 도금/금속가공업은 PFCs 농도가 가장 높게 나타났으며 특히 도금업 시료에서 PFOS 농도가 최대 33.292 µg/L에 달하였다. 이는 도금작업 시 PFOS를 다량 사용해왔던 것에 기인하는 것으로 판단되며 PFCs 주 배출원으로 도금업을 중점적으로 관리할 필요성이 있다고 사료된다.

사업장폐수는 업종별로 유입되는 폐수의 개별특성에 따라 PFCs 13종의 농도분포가 매우 상이하였다. 특히, 도금, 도장, 폐수수탁 관련 폐수배출시설에서 PFASs 농도가 높은 수준을 보였고, 해당 업종과 물질에 대한 중점적인 관리가 필요할 것으로 보인다. 또한, 수질오염물질 감시항목 3종(PFHxS, PFOA, PFOS)뿐 아니라 대체물질로 사용되어 온 PFCs의 감시도 요구된다. 즉, 본 연구는 사업장폐수 방류수의 기준(안) 마련 시 중요한 참고자료로 제공될 것이며 부산지역 사업장폐수 업종별 PFCs 배출특성에 대해 선제적으로 검토한 것에 의의가 있다.

참고문헌

1. Dinglasan MJA, YE Y, Edwards EA and MAbury SA. "Fluorotelomer alcohol biodegradation yields poly- and perfluorinated acids", *Environmental Science & Technology*(2004).
2. DSinclair, E., Kannan, K. "Mass loading and fate of perfluoroalkyl surfactants in wastewater treatment plants", *Environmental Science & Technology*(2006).
3. Clara, M., Scheffknecht, C., Scharf, S., Weiss, S., Gans, O. "Emissions of perfluorinated alkylated substances (PFAS) from point sources-identification of relevant branches", *Water Sci. Technol.*(2008).
4. Rhoads, K.R., Janssen, E.M.-L., Luthy, R.G., Criddle, C.S. "Aerobic biotransformation and fate of N-Ethyl perfluorooctane sulfonamidoethanol (N-EtFOSE) in activated sludge", *Environmental Science & Technology*(2008).
5. 신미연, 임종권, 고영림, 최경식, 조경덕, "서울시 하수처리장 방류수 및 한강 내 PFOA와 PFOS의 과불화화합물 모니터링 연구", *한국환경보건학회지*, pp.334~342(2009).
6. 박종은, 김승규, 오정근, 안성윤, 이미나, 조천래, 김경수, "폐수처리장의 과불화화합물 검출수준 및 처리과정 중 물질흐름 해석에 관한 연구", *대한환경공학학회지*, pp.326~334(2012).
7. 손희종, 황영도, 염훈식, 최진택, 권기원, "낙동강 수계에서의 과불화 화합물(PFCs) 검출 특성", *대한환경공학학회지*, pp.84~93(2013).
8. 권범근, 임채승, 임혜정, 나숙현, 권중근, 정선용, "영산강 수계에서 과불화화합물의 모니터링", *대한환경공학학회지*, pp.303~311(2015).
9. 김상규, 백병천, 김길성, "공공하수처리장에서 과불화화합물(PFCs)의 존재에 관한 조사연구-제주특별자치도 하수처리시설 사례", *한국도시환경학회지*, pp.35~45(2016).
10. 최은경, 나진성, 조영달, 송기봉, 이수영, 석광설, "과불화화합물의 규제 및 산업적 용도에 대한 화학구조적 고찰", *한국염색가공학학회지*(2016).
11. 최수원, 실증 파일럿 플랜트에 의한 하폐수처리장 유입수의 과불화화합물 검출과 최적 제거 공정의 연구, *영남대학교 대학원*(2020).
12. 국립환경과학원, "과불화화합물의 환경 중 배출량 추정연구(I)", (2010).
13. 국립환경과학원, "과불화화합물의 환경 중 배출량 추정연구(II)", (2011).
14. 환경부, *잔류성유기성오염물질 관리 업무처리 지침*, (2019).
15. 국제환경규제 기업지원센터 분석보고서(310-20-021), "국내외 과불화화합물 규제 동향 주요내용(PFOS 및 PFOA 중심)".
16. 여성환경연대, "커피전문점 및 패스트푸드점 일회용 종이컵의 과불화화합물 오염실태 보고서".
17. 환경부, *수질오염공정시험기준*(2019).
18. 환경부, *잔류성오염물질공정시험기준*(2018).
19. 환경부, *수질오염물질 지정 등에 관한 지침*(2018).
20. *하수처리장 운영결과 조사표*(2018년).
21. 환경운동연합, *국내 화장품 중 PFAS 모니터링 결과보고서*(2021).