

연구논문

온라인 SPE LC-MS/MS를 이용한 남한강 수계에서 초단쇄 및 그 외 과불화화합물 조사

이인자[†] · 윤우현 · 장현성 · 조석주

서울물연구원 수질분석부

Investigation of Ultra-short-chain PFAS and Other Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in the Namhangang River Using Online SPE LC-MS/MS

In Ja Lee[†], Woo Hyun Yoon, Hyun Seong Chang, and Seok-Ju Cho

Water Quality Analysis Bureau, Seoul Water Institute, Seoul, 04981, Korea

Received November 18, 2025 / Revised December 15, 2025 / Accepted December 23, 2025

This study improved the analytical performance of 28 PFAS, including ultra-short-chain (USC) PFAS, and assessed their distribution in the Namhangang River. Optimization of the online SPE column and mobile-phase conditions markedly enhanced the peak intensities of USC PFAS—TFMS, PFETs, PFPrA, and PFPrS increased by 4.9-, 13.9-, 13.0-, and 23.4-fold, respectively—allowing for reliable quantification. Using the optimized method, five monitoring surveys conducted in 2025 showed the highest PFAS concentrations at the S1 site (mean: 2,803 ng/L), where semiconductor effluent is directly discharged. PFAS concentrations consistently decreased downstream, indicating dilution as the dominant controlling factor. USC (58.9%) and short-chain PFAS (40.6%) accounted for most of the PFAS composition at the S1 site, with TFMS (47.8%) and PFPrA (51.6%) comprising the majority of the USC fraction. A very strong positive correlation was observed between the short-chain PFAS pairs PFBA–PFMPA and PFPeA–PFMBA (Spearman’s rank correlation coefficient, $\rho = 1.0$; p -value < 0.05), suggesting shared industrial origins and similar environmental behavior. Overall, this study strengthens the analytical reliability of USC PFAS and provides a quantitative characterization of PFAS contamination in the Namhangang River, offering essential baseline information for future PFAS monitoring and water-quality management.

Key words: PFAS, Ultra-short-chain, USC, Short-chain, Online SPE, LC-MS/MS, Water

1. 서 론

과불화화합물 (per- and polyfluoroalkyl substances, PFAS) 은 일반적으로 탄소와 불소의 결합을 특징으로 하는 화합물을 일컬으며, 대표적인 독특한 두 가지 특성이 있다. 첫 번째는 탄소와 불소의 전기음성도 차이에 의한 강한 공유 결합(130 kcal/mol)¹⁾으로 매우 안정한 특성을 가지며, 두 번째는 한 분자 구조 내에 친수성과 소수성을 모두 갖고 있기 때문에 물과 기름에 모두 반발하는 성질

이 있다. 이러한 독특한 물리·화학적 특성으로 PFAS는 내열성, 발유성, 발수성의 성질을 갖게 되어, 얼룩 방지제, 표면 처리제, 계면활성제, 윤활제 등 다양한 산업 분야에서 광범위하게 사용되어 왔다. ²⁻⁵⁾ PFAS의 대표적 화합물인 PFOA(perfluorooctanoic acid)와 PFOS(perfluorooctane sulfonic acid)는 1940년대 이후 산업적으로 널리 활용되었으나, 환경 중 지속성, 생물 농축성, 동물 및 인체 독성 등이 문제로 지적되면서 그 제조 및 사용이 규제되기 시작하였다. PFOS 및 관련 화학물질은 2009년 스톡홀름협

[†]To whom correspondence should be addressed.

Tel: 02-3146-1766, Email: leeinja0@seoul.go.kr

약 제4차 당사국총회에서 Annex B 잔류성 유기오염물질로 분류되었고, PFOA 및 그 염류 및 관련 화학물질 175종은 2019년 Annex A로 지정되어 전면적 규제 대상이 되었다.⁷⁾

이러한 규제에도 불구하고 PFAS의 환경 중 총량은 뚜렷하게 감소하지 않고 있으며, 이는 PFOA와 PFOS를 대체하기 위한 상대적으로 잔류성이 낮은 것으로 평가되는 대체 물질들이 산업 현장에 도입되었기 때문이다. 이러한 대체 물질 역시 PFAS의 범주에 포함되며 기존 과불화화합물 구조에서 C-F 결합 일부가 C-H 결합으로 치환되거나 탄소 사슬에 에테르(ether)기가 도입된 형태로 개발 및 사용되고 있다.⁸⁻¹⁰⁾ 또한 일부 PFAS의 단계적 폐지로 인해, 체내 축적성이 낮고 생물학적 반감기가 짧은 단쇄 PFAS가 대체제로 사용되는 추세이다.¹¹⁻¹³⁾ 예를 들어 PFOS 대체물질로는 C-F 결합 일부를 C-H 결합으로 치환 6:2 FTS(6:2 fluorotelomer sulfonate)와 단쇄 PFAS인 PFBS(perfluorobutane sulfonic acid)가 사용되고 있으며¹¹⁻¹³⁾, 또한 탄소 사슬에 에테르기가 도입된 HFPO-DA(hexafluoropropylene oxide dimer acid)와 ADONA(4,8-dioxa-3H-perfluorononanoic acid)는 PFOA의 대체제로 사용되고 있다.⁸⁻¹⁰⁾

연구자에 따라 단쇄 혹은 장쇄 PFAS를 구분하는 기준에는 다소 차이가 있다. 일반적으로, 단쇄 PFAS는 C4~C7 이하의 화합물로 규정하고 있는 것처럼 탄소 수의 차이가 있고^{4,14-16)} 초단쇄 PFAS는 대부분의 연구자가 C1~C3 화합물로 정의하고 있다.¹⁴⁻²³⁾ 일반적으로 단쇄 PFAS는 장쇄 PFAS에 비해 생물 축적성이 낮다고 여겨지지만, 친수성의 특성으로 환경에서 이동성이 더 크고, 정수처리공정에서 제거는 더 어렵다.^{4,16,24-28)} 또한, 산업 분야에서 동일한 기술적 성능을 유지하기 위해서는 더 많은 양의 대체 물질을 사용해야 하며, 이는 환경으로의 방출 증가로 이어질 수 있다.¹²⁻¹³⁾ 환경에서 단쇄 PFAS의 배출은 앞서 언급한 바와 같이 PFOA나 PFOS와 같은 C8 화합물에서 PFBS와 같은 대체제로의 산업적 전환에 기인한다.⁸⁻¹³⁾

초단쇄 PFAS에 관한 연구는 단쇄 PFAS에 비해 거의 이루어지지 않아, 환경 배출 경로와 그에 대한 증거가 매우 제한적일 수밖에 없다.¹⁴⁻²⁸⁾ 초단쇄 PFAS 중 비교적 많이 연구된 화합물은 TFA로, 대기 중 HFCs(hydrofluorocarbons)나 HCFCs(hydrochlorofluorocarbons)의 분해, 소화액으로 사용하는 HFC-227ea(2H-heptafluoropropane)의 분해²⁹⁻³¹⁾, 그리고 계면 활성제 및 표면 코팅제로 사용되는 FTOHs(n:2 fluorotelomer alcohols)의 산화 등을 통

해 생성될 수 있다.³¹⁾ 또한 TFA는 trifluoromethyl group을 포함하는 의약품과 농약을 비롯한 백만 개가 넘는 화학물질의 잠재적 분해 생성물로 보고되고 있다.²⁹⁻³⁵⁾ TFA 이외의 초단쇄 PFAS 발생원에 대해서는 충분히 연구가 이루어지지 않았다. 그러나 PFPrA(perfluoropropanoic acid)는 TFA와 구조적으로 유사하여, 두 물질의 발생원과 환경 내 거동이 유사할 가능성이 높은 것으로 보고되고 있다. PFPrA는 TFA와 마찬가지로 대기 중 HFCs 및 HCFCs의 대기 중 분해 과정에서 형성될 수 있으며, 불소 고분자의 열분해 과정에서도 생성될 수 있다. 또한 소화액 PFMP(perfluoro-2-methyl-3-pentanone)의 분해 산물로도 보고된 바 있다.^{32,33)} TFMS(trifluoromethane sulfonic acid)는 유기 합성에 널리 사용되는 강산의 물질이며³⁶⁾, TFMS의 리튬염은 일반적으로 리튬 이온 배터리의 전해질로 활용된다. PFEtS(perfluoroethane sulfonic acid) 및 PFPrS(Perfluoropropane sulfonic acid)는 수막형성 소화액(film-forming foams, AFFFs)에서 검출된 사례가 있으며, 전기화학적 불소화 방법으로 제조된 제품에서 잔류 성분 또는 부산물로 존재할 가능성이 보고된 바 있다.³⁷⁾

수계에서 초단쇄 PFAS는 국내에서는 보고된 사례가 미비하며, 국외에서는 음용수^{14,17,22-24)}, 하천 및 지표수^{16,18,21)}, 소방 훈련장 및 매립지^{15,18)} 등에서 조사된 사례가 있었다. 우선, 음용수에서 초단쇄 PFAS는 미국^{14,17)}, 독일¹⁹⁾, 벨기에²²⁾에서 조사된 사례가 보고된 바 있다. 미국에서 시판용 생수¹⁷⁾와 수도물¹⁷⁾을 대상으로 조사가 진행되었다. 시판용 생수에서 PFAS 32종을 분석한 결과, 15 종이 검출되었으며 총 PFAS농도는 0.17~18.87 ng/L 범위로 나타났다. 이 중 PFPrA의 최대 검출 농도는 6.52 ng/L로, 전체 검출 농도의 42%를 차지하였다. 반면, 역삼투(RO) 방식으로 처리된 생수에서는 PFPrA 농도가 상대적으로 낮은 경향을 보였다.¹⁷⁾ 2021년부터 2022년 사이에 채수한 수도물 44개 시료를 대상으로 PFAS 70종을 분석한 결과, 26 종이 검출되었으며 검출 빈도가 가장 높은 물질은 PFPrA로 확인되었다. PFPrA는 44개 시료 중 24개에서 검출되었으며, 농도 범위는 2.5~140 ng/L로 나타났다.¹⁴⁾ 2020년 독일의 식수원 13개 지점에서 채취한 46개 샘플을 대상으로 PFAS 43종을 분석한 결과, TFA, PFPrA, TFMS가 전체 PFAS 농도의 98%를 차지하는 것으로 나타났다. 이 중 TFA가 검출 농도의 90%를 차지하며 가장 높은 농도로 검출되었고, 중간값은 0.9 µg/L, 최대 농도는 12.4 µg/L로 확인되었다. 그 다음으로 PFPrA(중간값 12.6 ng/L, 최대 0.18 µg/L)와 TFMS(중간값 8

ng/L, 최대 2.1 µg/L)가 검출되었다.¹⁹⁾ 2023년 벨기에의 플랑드르 지역에서 채취한 47개 수돗물 샘플을 대상으로 PFAS 5종을 분석한 결과, PFBA(최대 12.0 ng/L), PFBS(최대 7.3 ng/L), PFPrS(최대 0.6 ng/L), 및 TFMS(최대 5.6 ng/L)가 각각 98%, 74%, 2%, 96%의 검출 빈도를 나타냈다. 반면, PFEtS는 정량한계 이상으로 검출되지 않았다.²²⁾ 2007년 일본의 두 도시에서 채취한 빗물 샘플 2개를 대상으로 PFAS 29종을 분석한 결과, 초단쇄 PFAS 중 TFA(39.3~75.9 ng/L)와 PFPrA(8.87~10.3 ng/L)가 검출되었다.¹⁶⁾ 2022년 스페인의 하천에서 채취한 샘플 6개를 대상으로 PFAS 19종을 분석한 결과, TFA(최대 436.83 ng/L)와 TFMS(최대 1000.65 ng/L)이 가장 높은 농도로 검출되었다. 2017~2018년 사이에 스웨덴의 소방 훈련장, 매립지, 유해 폐기물 처리장 등에서 채취 34개 샘플을 대상으로 PFAS 29종을 분석한 결과, 초단쇄 PFAS의 총합 농도는 최대 84,000 ng/L로, PFAS 총 검출 농도의 최대 69%를 차지하는 것으로 나타났다. 개별 물질 별로 TFA(최대 14,000 ng/L), PFPrA(최대 53,000 ng/L), TFMS(최대 940 ng/L), PFEtS(최대 1,700 ng/L), PFPrS(최대 15,000 ng/L)가 높은 농도로 검출되었다.²¹⁾

초단쇄 PFAS에 대한 연구가 부족한 이유는 이 화합물들이 기존 PFAS에 비해 극성이 높아 분석이 어렵기 때문이다. 주로 비극성 화합물의 분리에 사용되는 역상 액체 크로마토그래피(C18) 컬럼에서는 초단쇄 PFAS와의 상호작용이 약하여 효과적인 분리가 어렵다.^{16,20,24-28)} 또한, 높은 매트릭스 효과로 인해 정량 한계가 높아지는 등의 문제가 발생하여 정밀한 분석이 더욱 어려워진다. 따라서, 이러한 문제를 보완하기 위해 극성 컬럼이나 이온 교환 컬럼을 활용한 연구가 수행된 바 있다.^{14,16,22)} 극성 컬럼을 활용한 HILIC(Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography) 모드에서 초단쇄 및 단쇄 PFAS 분석이 용이하다는 장점이 있으나 이동상에 민감하여 컬럼 수명이 짧고 비극성 및 중간 극성 화합물을 동시에 분석하기 어렵다는 단점이 있다. 이온 교환 컬럼은 전하를 띤 물질의 분리에 강점이 있는 반면, 그렇기 때문에 이동상에서 C18 컬럼에 비해 상대적으로 높은 농도의 염이 필요하며, 이는 컬럼과 장비 유지 보수에 부정적 영향을 줄 수 있다.^{38,39)} 초단쇄 PFAS 분석을 위한 기존 연구에서는 극성 컬럼 혹은 이온 교환 컬럼을 분석에 활용하였으며, 시료 전처리(농축 및 추출) 과정에서는 기존 PFAS 분석에 주로 사용되는 WAX 카트리지를 이용한 고체상 추출법(solid phase extraction, SPE)⁴⁰⁾이 적용되었다. 초단쇄 PFAS는 극성이 높은 특성으로 분석이 매우 까다롭기 때

문에, 온라인 SPE를 이용한 분석에 대한 연구는 거의 이루어지지 않았다.

따라서 본 연구에서는 초단쇄 PFAS 4종(TFMS, PFEtS, PFPrA, PFPrS)을 포함한 총 28종의 PFAS를 효과적이고 신속하게 분석할 수 있는 개선된 온라인 SPE LC-MS/MS 분석 방법을 제안하였다. 나아가 개선된 분석 방법을 적용하여 남한강 수계에서 조사를 수행하였으며, 체인 길이에 따른 PFAS 검출 특성을 살펴보고자 했다. 본 연구에서 체인 길이에 따른 PFAS 분류는 다음과 같이 하였다. 초단쇄(ultra-short-chain, USC) PFAS는 C1~C3 화합물, 단쇄(short-chain, SC) PFAS는 카르복실산(carboxylic acid) 화합물의 경우 C7 이하, 술폰산(sulfonic acids) 화합물의 경우 C6 이하로 분류하였고, 장쇄(long-chain, LC) PFAS는 카르복실산(carboxylic acid) 화합물의 경우 C8 이상, 술폰산(sulfonic acids) 화합물의 경우 C7 이상으로 분류하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 조사 대상 물질

본 연구에서는 PFCA 15종(PFPrA, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTrDA, PFTeDA, PFMPA, PFMBa, NFDHA), PFSA 9종(TFMS, PFEtS, PFPrS, PFBS, PFEESA, PFPeS, PFHxS, PFHpS, PFOS), PFAS 전구체 2종(N-MeFOSAA, N-EtFOSAA)과 대체제 2종(HFPO-DA, ADONA) 총 28종을 조사 대상 물질로 선정하였고 Table 1에 나타났다.

2.2. 표준 물질 및 시약

본 연구에 사용된 초단쇄 PFAS 4종(PFPrA, TFMS, PFEtS, PFPrS)은 각각 Accustandard(USA) 제품인 100 µg/mL 농도의 PFOA015S (PFPrA), PFOS047SCN (TFMS), PFOS046SCN(PFEtS), PFOS050S (PFPrS)를 구매하였으며 그 외 24종 PFAS(PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTrDA, PFTeDA, PFMPA, PFMBa, NFDHA, PFBS, PFEESA, PFPeS, PFHxS, PFHpS, PFOS, N-MeFOSAA, N-EtFOSAA, HFPO-DA, ADONA)은 LGC (UK) 제품인 PFASiMix(100 µg/mL)를 메탄올로 희석하여 사용했다. Milli-Q water, 메탄올 (methanol)은 B&J Honeywell (Morristown, NJ, USA)사의 HPLC 등급 이상의 용매를 사용하였으며, 암모늄아세테이트(ammonium acetate, 98%

Table 1. Details of PFAS target chemicals

Category	Compound name	Acronym	CAS no.	Molecular formula	Molecular weight (g/mol)
Perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCA)	Perfluoropropionic acid	PFPrA	422-64-0	C ₃ HF ₅ O ₂	164.03
	Perfluorobutanoic acid	PFBA	375-22-4	C ₄ HF ₇ O ₂	214.04
	Perfluoropentanoic acid	PFPeA	2706-90-3	C ₅ HF ₉ O ₂	264.05
	Perfluorohexanoic acid	PFHxA	307-24-4	C ₆ HF ₁₁ O ₂	314.05
	Perfluoroheptanoic acid	PFHpA	375-85-9	C ₇ HF ₁₃ O ₂	364.06
	Perfluorooctanoic acid	PFOA	335-67-1	C ₈ HF ₁₅ O ₂	414.07
	Perfluorononanoic acid	PFNA	375-95-1	C ₉ HF ₁₇ O ₂	464.08
	Perfluorodecanoic acid	PFDA	335-76-2	C ₁₀ HF ₁₉ O ₂	514.08
	Perfluoroundecanoic acid	PFUnDA	2058-94-8	C ₁₁ HF ₂₁ O ₂	564.09
	Perfluorododecanoic acid	PFDoDA	307-55-1	C ₁₂ HF ₂₃ O ₂	614.10
	Perfluorotridecanoic acid	PFTrDA	72629-94-8	C ₁₃ HF ₂₅ O ₂	664.11
	Perfluorotetradecanoic acid	PFTeDA	376-06-7	C ₁₄ HF ₂₇ O ₂	714.11
	Perfluoro-3-methoxypropanoic acid	PFMPA	377-73-1	C ₄ HF ₇ O ₃	230.04
	Perfluoro-4-methoxybutanoic acid	PFMBA	863090-89-5	C ₅ HF ₉ O ₃	280.05
Perfluoro-3,6-dioxaheptanoic acid	NFDHA	151772-58-6	C ₅ HF ₉ O ₄	296.04	
Perfluoroalkyl sulfonic acids (PFSA)	Trifluoromethanesulfonic acid	TFMS	1493-13-6	CHF ₃ O ₃ S	150.07
	Pentafluoroethanesulfonic acid	PFEtS	354-88-1	C ₂ HF ₅ O ₃ S	200.09
	Perfluoropropanesulfonic acid	PFPrS	423-41-6	C ₃ HF ₇ O ₃ S	250.09
	Perfluorobutanesulfonic acid	PFBS	375-73-5	C ₄ HF ₉ O ₃ S	300.10
	Perfluoro(2-ethoxyethane)sulfonic acid	PFEESA	113507-82-7	C ₄ HF ₉ O ₄ S	316.10
	Perfluoropentanesulfonic acid	PFPeS	2706-91-4	C ₅ HF ₁₁ O ₃ S	350.11
	Perfluorohexanesulfonic acid	PFHxS	355-46-4	C ₆ HF ₁₃ O ₃ S	400.11
	Perfluoroheptanesulfonic acid	PFHpS	375-92-8	C ₇ HF ₁₅ O ₃ S	450.12
Perfluorooctanesulfonic acid	PFOS	1763-23-1	C ₈ HF ₁₇ O ₃ S	500.13	
Perfluoroalkane sulfonamide acetic acid (FASAA)	N-Methylperfluorooctane sulfonamidoacetic acid	N-MeFOSAA	2355-31-9	C ₁₁ H ₆ F ₁₇ NO ₄ S	571.21
	N-Ethyl perfluorooctane sulfonamido acetic acid	N-EtFOSAA	2991-50-6	C ₁₂ H ₈ F ₁₇ NO ₄ S	585.23
Perfluoroether carboxylic acid (PFECA)	Hexafluoropropylene oxide dimer acid	HFPO-DA	13252-13-6	C ₆ HF ₁₁ O ₃	330.05
	4,8-Dioxa-3H-perfluorononanoic acid	ADONA	919005-14-4	C ₇ H ₂ F ₁₂ O ₄	378.07

이상)는 Sigma(USA)사의 특급 시약을 사용하였다.

2.3. 실험 방법

시료는 실린지 필터(30 mm PP neutral membrane, 0.22 μm, GVS North America, USA)를 사용하여 여과한 후 분석하였다. 기기 분석은 액체크로마토그래프-탠덤 질량분석기(Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry, LC-MS/MS)를 이용하였으며, 검출기로는 PerkinElmer사의 QSight 420 triple quadrupole mass spectrometer를 사용하였다. Table 2에는 기존 LC 분석 방법과 개선된 LC 분석 방법을 구분하여 제시하였으며, 질량 분석기의 설정 조건은 동일하게 유지하였다.

2.3.1. 기존 LC 분석 방법

시료의 전처리 분석 장비에 내장된 온라인 고체상 추출(Online Solid Phase Extraction, SPE) 시스템을 이용하여 수행하였다. 이동상에 극미량 존재하는 간섭 물질 또는 오염 물질의 제거를 위해 딜레이 컬럼으로 Brownlee SPP C18(3.0 mm × 50 mm, 2.6 μm, PerkinElmer, USA)을 사용하였다. 시료의 농축 및 추출에는 SPHERI-5 RP18(2.1 mm × 30 mm, 5 μm, PerkinElmer, UK) 컬럼을 사용하였으며, 온라인 SPE 컬럼의 안정화를 위해 5 mM 아세트산암모늄 수용액 2 mL를 주입하였다. 이후, 5 mM 아세트산암모늄 수용액 1.05 mL의 volume으로 시료 1 mL를 온라인 컬럼에 주입하였다. 분석 컬럼으로는 Brownlee SPP C18(2.1 mm × 100 mm, 2.7 μm, PerkinElmer,

Table 2. Comparison of liquid chromatography (LC) analysis method

Parameter	(a) Prior analytical method ⁴¹⁾			(b) Enhanced analytical method		
Equipment	LC-MS/MS (QSight SP50-QSight420, PerkinElmer)					
Delay column	Brownlee SPP C18 (3.0 mm × 50 mm, 2.6 μm)			Brownlee SPP C18 (3.0 mm × 50 mm, 2.6 μm)		
Injection volume	1 mL			1 mL		
Online SPE column	SPHERI-5 RP18 (2.1 mm × 30 mm, 5 μm)			Eclipse XDB-C18 (4.6 mm × 30 mm, 3.5 μm)		
Solvent	5 mM Ammonium acetate			0.1% Formic acid		
Online SPE	Volume (mL)	Flow (mL/min)		Volume (mL)	Flow (mL/min)	
Conditioning	-	-		2.00	0.75	
Equilibration	2.00	0.75		2.00	0.75	
Sample Loading	1.05	0.35		1.05	0.30	
Analytical column	Brownlee SPP C18 (2.1 mm × 100 mm, 2.7 μm)			Quasar C18 (2.1 mm × 150 mm, 3 μm)		
Mobile phase	A: 5mM Ammonium acetate, B: MeOH			A: 5mM Ammonium acetate, B: MeOH		
Gradient	Time (min)	A	B	Time (min)	A	B
1	0.00	60	40	0.00	95	5
2	0.01	60	40	0.50	95	5
3	2.00	15	85	0.60	35	65
4	2.10	0	100	7.00	5	95
5	8.00	0	100	12.00	5	95
6	8.10	60	40	12.10	95	5
7	15.00	60	40	22.00	95	5
Column flow rate	0.3 mL/min			0.3 mL/min		
Column temperature	40°C			40°C		

USA)을 사용하였으며, 컬럼 온도는 40°C로 유지하였다. 이동상은 5 mM 아세트산암모늄 수용액과 메탄올을 사용하였으며, 유속은 0.3 mL/min로 설정하였다. 보다 구체적인 LC 분석 조건은 Table 2의 (a)에 제시하였다.

2.3.2. 개선된 LC 분석 방법

시료의 전처리기는 기존 분석 방법과 동일하게, 분석 장비에 내장된 온라인 SPE 시스템을 이용하여 수행하였다. 딜레이 컬럼 또한 기존과 동일하게 Brownlee SPP C18(3.0 mm × 50 mm, 2.6 μm, PerkinElmer, USA)을 사용하였다. 시료의 농축 및 추출에는 Eclipse XDB-C18(4.6 mm × 30 mm, 3.5 μm, Agilent, USA)컬럼을 사용하였으며, 온라인 SPE 컬럼의 컨디셔닝을 위해 0.1% 포름산 수용액 2 mL를 주입한 뒤, 동일 용액 2 mL로 안정화시켰다. 이후, 0.1% 포름산 수용액 1.05 mL의 volume으로 시료 1 mL를 온라인 컬럼에 주입하였다. 분석에는 Quasar C18(2.1 mm × 150 mm, 3 μm, PerkinElmer, UK)컬럼을 사용하였으며, 컬럼 온도는 40°C로 유지하였다. 이동상은 5 mM 아세트산암모늄 수용액과 메탄올을 사용하였고, 유속은 0.3 mL/min으로 설정하였다. 보다 구체적인 LC 분석 조건은 Table 2의 (b)에 제시하였다.

2.3.3. MS/MS 분석 조건

이온화는 전자 분무 이온화 (Electrospray ionization, ESI) 방법을 사용하였으며 소스 온도는 350°C로 설정하였다. 이온화 효율 향상을 위한 HSID(Hot Surface Induced Desolvation)의 온도는 220°C로, 전자 분무 전압 (Electrospray Voltage)은 -4000V로 설정하였다. 각 분석 대상 물질에 대한 선구 이온(precursor ion)과 생성 이온(product ion)을 각각 선택하여, 다중 반응 모니터링 (multiple reaction monitoring, MRM) 모드로 분석을 수행하였다. 보다 구체적인 질량 분석기 조건은 Table 3에 제시하였다.

2.4. 시료 채취 및 기간

북한강과 남한강은 경기도 양평군 두물머리에서 합류하여 하나의 물줄기로 팔당댐까지 흐르며, 팔당댐에서 한강 잠실수중보에 이르는 구간은 서울시 수도물의 원수를 취수하는 주요 지역이다. 이 지역의 수질 관리를 위해서는 한강 상류 지점에 대한 조사가 필수적이며, 특히 대규모 반도체 산업단지가 위치한 남한강 수계의 수질에 대한 정밀 조사가 중요한 과제로 인식된다.^{41,42)} 이에 본 연구에서는 해당 수계를 중심으로 수질 조사를 수행하였다.

Table 3. Mass spectrometry ionization conditions and recovery data

Category	Compound	Retention time (min)	Ionization condition			%Recovery (±RSD)
			Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Collision energy (eV)	
Perfluoroalkyl carboxylic acid (PFCA)	PFPrA	3.97	163	118.9	14	96.7(8.0)
	PFBA	4.23	212.7	168.8	13	93.1(2.3)
	PFMPA	4.34	229	85	21	83.9(0.8)
	PFPeA	4.54	262.8	218.8	12	93.5(6.7)
	PFMBA	4.65	279	85	16	103.0(5.0)
	NFDHA	4.86	295	201	13	105.2(3.3)
	PFHxA	4.95	313	268.8	11	91.7(0.6)
	PFHpA	5.47	362.9	318.8	13	107.5(3.4)
	PFOA	6.04	412.9	368.8	12	106.7(3.5)
	PFNA	6.62	462.9	418.8	12	107.6(4.4)
	PFDA	7.18	512.8	469	13	83.0(1.9)
	PFUnDA	7.69	563	519	15	84.6(2.8)
	PFDoDA	8.13	613	569	16	102.7(11.1)
PFTTrDA	8.51	663	619	17	101.4(11.1)	
PFTeDA	8.84	712.9	669	16	87.3(2.7)	
Perfluoroalkyl sulfonic acid (PFSA)	TFMS	3.77	149	79.9	33	81.7(1.8)
	PFEtS	4.01	199	79.9	42	88.2(0.7)
	PFPrS	4.23	248.9	79.9	42	85.5(1.5)
	PFBS	4.53	298.6	98.7	48	99.1(2.7)
	PFEESA	4.69	315	135	32	105.6(3.4)
	PFPeS	4.93	349	80	62	105.8(3.9)
	PFHxS	5.44	398.8	79.9	60	105.6(4.4)
	PFHpS	6.00	449	80	83	96.0(5.0)
PFOS	6.58	498.8	80	101	88.0(4.3)	
Perfluoroalkane sulfonamide acetic acid (FASAA)	N-MeFOSAA	7.50	570	419	26	89.5(5.3)
	N-EtFOSAA	7.75	584	419	24	89.6(8.1)
Perfluoroether carboxylic acid (PFECA)	HFPO-DA	5.09	284.8	168.8	14	99.5(3.0)
	ADONA	5.51	377	251	17	106.0(4.7)

^aRecovery: surface water, n=4 (conc. 20 ng/L), ^bRSD: relative standard deviation

조사지점은 산업단지 방류수가 유입되는 죽당천 일대(S1, S2, S3), 죽당천이 합류되는 복하천 하류지점(S5), 복하천이 합류되는 남한강 하류지점(S7), 그리고 복하천 상류지점(S4) 및 남한강 상류지점(S6)으로 선정하였다. 시료 채취는 2025년 3월, 6월, 7월, 9월, 11월의 총 5회에 걸쳐 수행하였으며, 각 채취 지점은 Fig. 1에 제시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 초단쇄 및 그 외 PFAS 분석 방법 개선

3.1.1. 온라인 SPE 컬럼

기존 분석 조건에서는 PFBA와 같은 일부 단쇄성 PFAS의 경우 피크 분리 효율이 다소 낮게 나타났으나, 분

석의 정확도와 정밀도 측면에서는 신뢰할 수 있는 수준이 확보되어 정량 분석이 가능하였다. 그러나 초단쇄 PFAS 분석 시에는 피크 분리 효율 저하가 더욱 두드러지게 나타나, 분석 신뢰성을 확보하기 위해 개선된 분석 방법이 필요하였다. 본 연구에서 제안한 개선된 분석 방법은 기존 방법과 비교하여 온라인 SPE 컬럼의 종류와 분석 조건에서 주요한 차이가 있다. 기존 분석 방법에서는 SPHERI-5 RP18(2.1 mm × 30 mm, 5 μm, PerkinElmer, USA) 컬럼을 온라인 SPE로 사용한 반면, 개선된 방법에서는 Eclipse XDB-C18(4.6 mm × 30 mm, 3.5 μm, Agilent, USA) 컬럼을 사용하였다. 두 컬럼의 물리적 특성과 이에 따른 농축 효율을 비교한 결과, SPHERI-5 RP18 컬럼의 내용적은 약 104 μL, XDB-C18 컬럼은 약 499 μL로 산

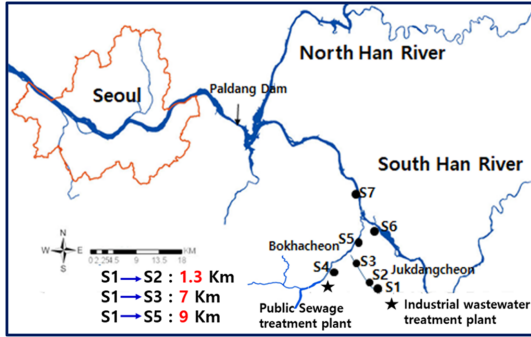


Fig. 1. Description of the sampling sites in the Namhangan River.⁴²⁾

출되었다. 이 부피 차이는 각각의 유속 조건(0.35 mL/min 및 0.3 mL/min)에서 약 0.30분 및 1.66분의 체류 시간을 제공하며, 체류 시간 확보 측면에서 XDB-C18 컬럼이 유리함을 시사한다. 또한, 충전 입자의 크기 면에서도 XDB-C18 컬럼(3.5 μ m)은 SPHERI-5 RP18 컬럼(5 μ m)에 비해 상대적으로 작은 입자를 사용하여, 더 높은 분리 효율을 제공할 수 있다. 이와 같이 넓은 내경과 더 작은 입자 크기를 동시에 갖춘 컬럼은 더 많은 시료 적재가 가능하고, 분석 감도 및 정량 재현성 향상에 기여하는 것으로 보고된 바 있다.^{43,44)} 이러한 선행 연구 결과를 바탕으로, 본 연구에서는 XDB-C18 컬럼을 온라인 SPE 컬럼으로 선정하였다. 온라인 SPE 시료 주입량은 1 mL로, 내용적이 작고 체류 시간이 짧은 RP18 컬럼에서는 초단쇄 및 일부 단쇄 PFAS와 같이 극성이 높은 분석 물질의 경우 충

진제와의 상호작용이 제한적이기 때문에, 모식도 Fig. 2와 같이 피크 확장(broadening)이 발생할 수 있으며 그에 따른 분리 효율 저하 현상을 Fig. 3~Fig. 5와 같이 확인하였다.

3.1.2. 온라인 SPE 이동상

이동상의 pH를 조절하여 분석 물질의 이온화를 억제하면, 비이온화된 형태의 분자가 컬럼의 비극성 고정상과 더 강하게 상호작용하게 되어 보유 시간이 증가하고 피크 형태가 개선될 수 있다는 점은 기존 문헌에서도 보고된 바 있다.^{18,45)} 특히, PFPrA와 PFBA의 해리를 방지하기 위해 시료 및 온라인 SPE 로딩 이동상에 포름산을 첨가하여 pH를 낮춤으로써, 적절한 크로마토그래피 분리과 피크 형태를 얻었다는 연구 결과¹⁸⁾를 참고하여, 본 연구에서는 온라인 이동상으로 0.1% 포름산 수용액을 사용하였다. 5 mM 아세트산암모늄 수용액을 온라인 SPE 이동상으로 사용한 기존 분석 조건에서는 Fig. 4의 (a)에서 확인할 수 있듯이 PFPrA에서 이중 피크(double peaks)가 나타났다. 이는 선행 연구에서 아세트산암모늄의 이온쌍 형성 특성에 기인한 것으로 보고된 바 있으며¹⁸⁾, 이에 따라 본 연구에서는 온라인 이동상을 0.1% 포름산 수용액으로 변경하여 pH를 낮춤으로써 PFPrA의 해리(dissociation)를 억제하고자 하였다. 포름산의 pKa는 약 3.75이며, 0.1% 포름산 수용액의 pH는 약 2.6~2.8로⁴⁶⁾ 이 조건에서는 포름산이 대부분 이온화되지 않은 상태로 존재하게 된다. 이러한 환경은 PFPrA와 같은 분석 물질의 이온화를 억제

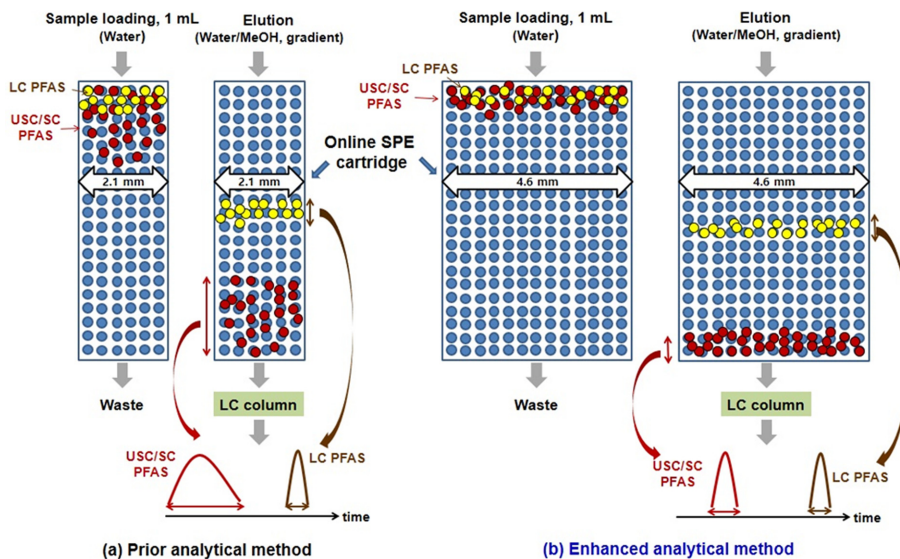


Fig. 2. A schematic diagram illustrating peak shape variations based on online column characteristics.

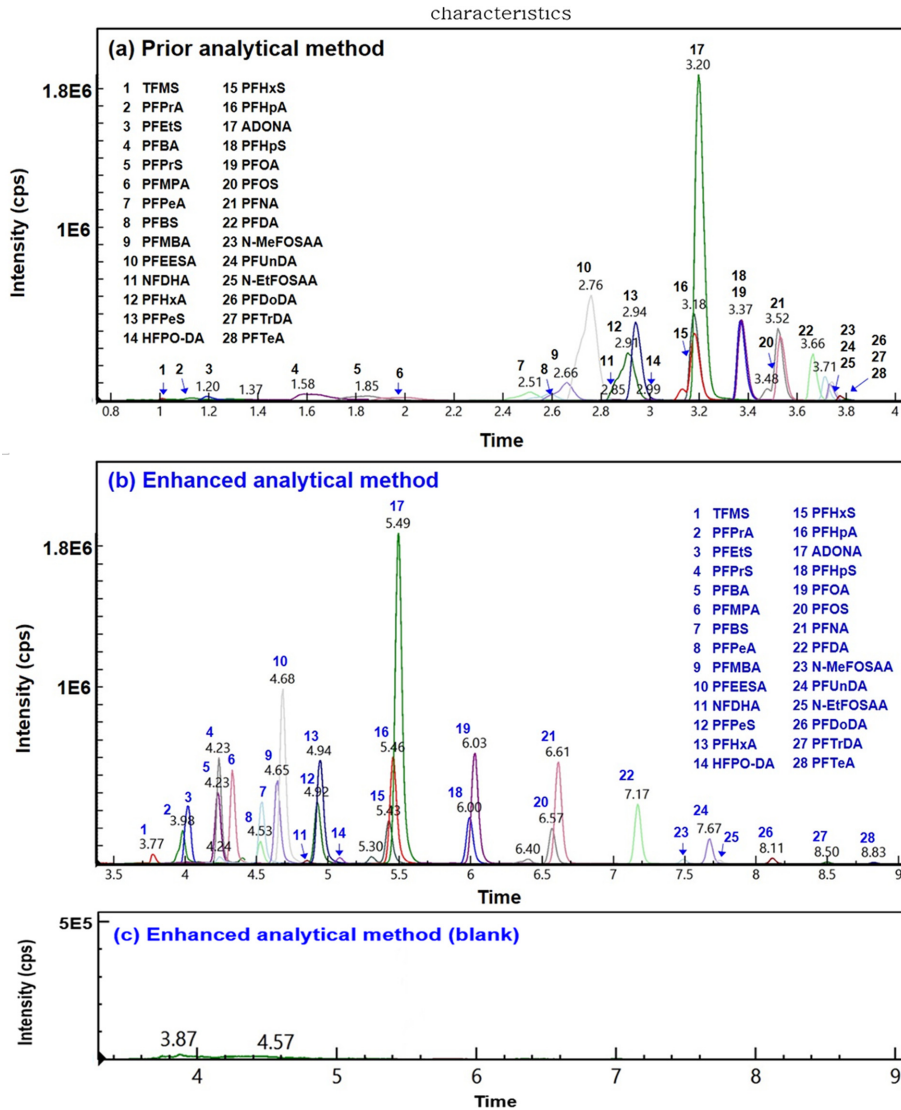


Fig. 3. Comparison of chromatograms for PFAS analysis using (a) a prior analytical method, and (b) an enhanced analytical method (The concentration of each PFAS was 25 ng/L), and (c) a blank chromatogram obtained using the enhanced analytical method.

하여 C18 비극성 컬럼과의 상호작용을 강화하고, 결과적으로 Fig. 4의 (c)와 같이 보다 선명하고 안정적인 피크 형성을 가능하게 하였다. 그러나 관찰된 피크 개선 효과는 온라인 SPE 이동상의 영향만으로 설명하기는 어렵고, 온라인 SPE 컬럼, 분석 컬럼, 그리고 전반적인 분석 조건이 복합적으로 작용한 결과로 판단된다. 실제로 개선된 분석 방법에서 온라인 SPE 이동상만 기존 조건인 5 mM 아세트산암모늄 수용액으로 적용한 경우, Fig. 4(b)에서와 같이 TFMS의 피크가 상대적으로 브로드하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 초단쇄 PFAS의 크

로마토그래피 거동이 온라인 SPE 이동상뿐만 아니라 컬럼 특성 및 분석 조건 전반의 영향을 받음을 시사하며, 온라인 SPE 이동상 단독 효과를 분리하여 평가하는 데에는 일정한 한계가 있음을 보여준다.

3.1.3. 분석 방법에 따른 PFAS 크로마토그래프 비교 분석
이전 분석 조건과 개선된 분석 조건에서 얻은 총 28종 PFAS의 크로마토그래프, 개선된 분석 조건에서의 바탕시료 크로마토그래프를 Fig. 3에 제시하였다. 또한 초단쇄, 단쇄 및 장쇄 PFAS의 크로마토그래프는 각각 Fig. 4-6에 나

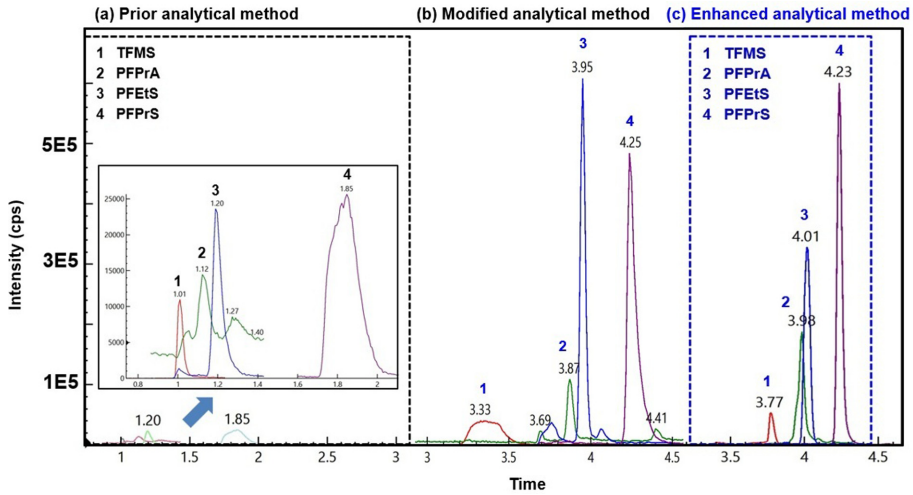


Fig. 4. Comparison of chromatograms for ultra-short-chain PFAS obtained using (a) a prior analytical method, (b) the enhanced analytical method with only the online SPE mobile phase modified(5 mM Ammonium acetate) and (c) the enhanced analytical method (The concentration of each PFAS was 25 ng/L).

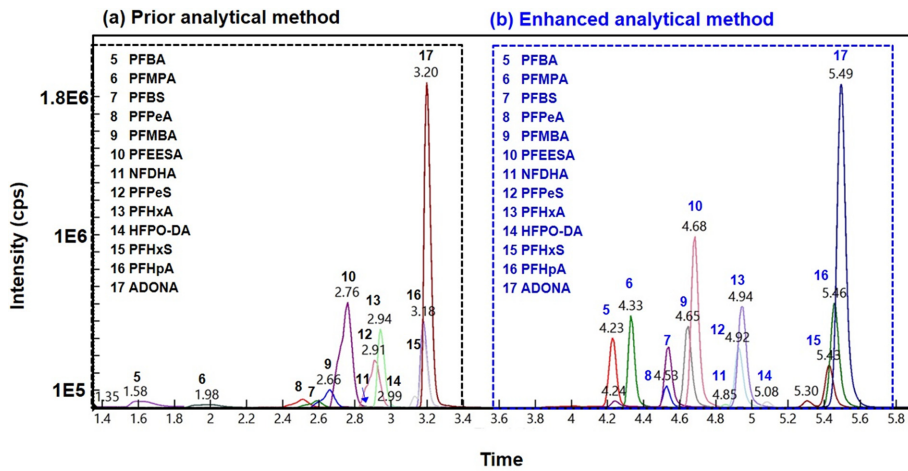


Fig. 5. Comparison of chromatograms for Short-chain PFAS analysis using (a) a prior analytical method and (b) an enhanced analytical method (The concentration of each PFAS was 25 ng/L).

타내었다. Fig. 4에 나타난 바와 같이, 초단쇄 PFAS 4종은 개선된 조건에서 모두 피크 강도가 증가하였다. 개선된 조건에서 얻은 크로마토그램을 기준으로 이전 분석 조건과의 피크 강도 증가율을 비교한 결과, TFMS는 4.9배, PFEtS는 13.9배, PFPrA는 13.0배, PFPrS는 23.4배 증가하였다. 또한, 단쇄 PFAS 13종 중 PFPeS와 PFHxS를 제외한 11종에서 피크 강도가 증가하였다(Fig. 5). 각각의 증가 배율은 PFBA 10.8배, PFMPA 31.4배, PFPeA 7.0배, PFMBA 4.5배, NFDHA 3.6배, PFBS 3.1배, PFEESA 1.6배, PFHxA 2.1배, HFPO-DA 4.6배, PFHpA 1.2배, ADONA 9.9배였다. 반면, PFPeS(0.8배)와 PFHxS(0.6배)

는 피크 강도가 다소 감소하였다. 장쇄 PFAS의 경우, 개선된 분석 조건의 영향은 상대적으로 미미하였다(Fig. 6). 이는 장쇄 PFAS가 초단쇄나 단쇄 PFAS에 비해 비극성이 더 크기 때문에, C18 고정상과의 상호작용이 상대적으로 강하고, 컬럼 내용적이나 온라인 이동상 조건의 영향을 덜 받는 것으로 해석된다. 작용기 별 특성을 비교해보면, 카르복실산 계열 PFAS(PFBA, PFPeA)의 피크 강도 증가율이 술폰산 계열 PFAS(PFBS, PFPeS)에 비해 현저히 큰 것으로 나타났다. 이는 이동상에 포름산을 첨가함으로써 카르복실산 계열 PFAS의 피크 형태가 개선되었음을 시사하며, 기존 연구 결과와도 일치한다. 선행

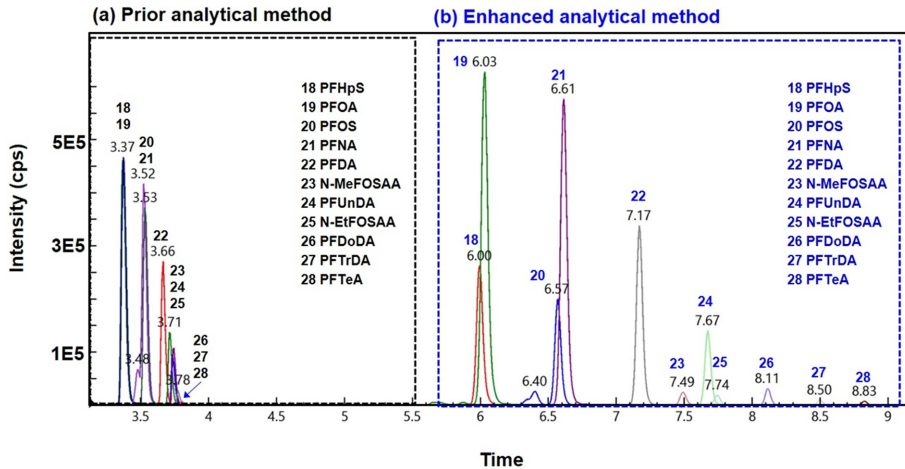


Fig. 6. Comparison of chromatograms for Long-chain PFAS analysis using (a) a prior analytical method and (b) an enhanced analytical method (The concentration of each PFAS was 25 ng/L).

연구에 따르면^{47,48}), 포름산은 이동상의 pH를 낮추어 카르복실산의 이온화를 억제하고, 비이온화된 상태의 분석물이 컬럼의 비극성 고정상과 보다 강하게 상호작용할 수 있도록 한다. 반면 술폰산 계열 PFAS는 pKa 값이 매우 낮아 대부분의 pH 조건에서 이미 이온화된 상태로 존재하므로, 포름산 첨가에 따른 pH 변화에 덜 민감하며, 이에 따라 보유 시간이나 피크 강도의 변화가 제한적이거나 오히려 감소할 수 있다. 따라서, 본 연구 결과에서도 카르복실산 계열 PFAS에 비하여 술폰산 계열 PFAS는 포름산 첨가에 의한 영향이 상대적으로 적은 것으로 판단된다.

3.2. 초단쇄 및 그 외 PFAS 정도 관리

개선된 분석 방법의 정도 관리를 위해, 기존 분석 방법과 동일하게 정제수 10 mL에 28종의 PFAS 표준 물질을 각각 4 ng/L의 농도로 첨가하여 10개의 시료를 조제하고 분석을 수행하였다⁴¹). 방법검출한계(Method Detection Limit, MDL)와 정량한계(Limit of Quantification, LOQ)는 표준편차에 각각 2.821 및 10을 곱하여 산출하였고 그 결과를 Table 4에 제시하였다. 검정 곡선은 MDL 수준을 고려하여 정제수를 이용해 2.5, 5, 10, 15, 20 ng/L의 5단계 농도로 제조한 혼합 표준용액을 사용하여 도출하였으며, 모든 분석 대상 물질에서 검정 곡선의 상관계수(R^2)는 0.99 이상으로 우수한 직선성을 나타냈다. 체인 길이별 대표 6종 PFAS에 대한 검정 곡선의 평균값은 Fig. 7에 제시하였다. 기존 분석 방법에 대한 정도 관리는 선행 연구 결과를 기반으로 하였다. 해당 연구에서는 24종

PFAS에 대해 MDL이 0.50–2.30 ng/L, LOQ가 1.76–8.17 ng/L의 범위를 보였으며, 정확도(accuracy)는 70.5–107.2%, 정밀도(precision)는 5.0–21.1%로 보고되었다⁴¹). 기존 분석 방법으로는 초단쇄 PFAS 4종에 대해 신뢰성 있는 분석 결과를 확보하는 데 한계가 있었다. 개선된 분석 방법으로 평가한 연구에서는 28종 PFAS에 대해 MDL이 0.28–1.58 ng/L, LOQ가 0.98–5.61 ng/L의 범위를 보였다. 이전 분석 방법을 적용한 결과, 24종 PFAS 중 MDL이 1 ng/L 이상인 물질은 총 11종(PFBA, PFPeA, PFHxA, PFUnDA, PFDoDA, PFTTrDA, PFTeDA, PFMPA, NFDHA, PFPeS, HFPO-DA)이었다. 반면, 개선된 분석 방법을 적용한 경우 28종 PFAS 중 MDL이 1 ng/L 이상인 물질은 7종(PFPrA, PFBA, PFNA, PFTTrDA, PFTeDA, NFDHA, HFPO-DA)으로 나타나, 전반적으로 MDL이 향상된 경향을 확인할 수 있었다. PFTTrDA, PFTeDA, NFDHA, HFPO-DA는 감도가 낮아, 상대적으로 높은 MDL을 보인 것으로 해석된다.

정확도(accuracy)와 정밀도(precision)는 개선된 분석 방법의 신뢰성을 검증하기 위해 평가하였으며, 그 결과를 Table 4에 제시하였다. 정확도는 정제수에 20 ng/L 농도로 첨가한 25개 시료를 대상으로, 측정된 농도의 평균값을 이론 농도 대비 백분율로 산출하였다. Intra 정밀도(intra-day precision)는 동일한 날에 정제수에 20 ng/L로 첨가한 QC 시료를 5회 반복 분석하여 상대표준편차(relative standard deviation, RSD, %)로 평가하였으며, 이를 5일간 반복 수행한 후 일자별 RSD의 평균과 범위를 산출하였다. Inter 정밀도(inter-day precision)는 5일간

Table 4. Comparison of QA/QC parameters of PFAS analysis in water samples using (a) a prior analytical method and (b) an enhanced analytical method

Compound	QA/QC					
	(a) Prior analytical method ⁴¹⁾		(b) Enhanced analytical method			
	MDL ^a (ng/L)	MDL ^a (ng/L)	LOQ ^b (ng/L)	Accuracy ^c (n =25) (%)	Intra-day precision ^d (n =5, 5 days) (RSD, %)	Inter-day precision ^e (5 days) (RSD, %)
PFPrA	-	1.05	3.71	102.0	8.3(1.9~15.1)	6.9
PFBA	1.29	1.31	4.65	110.0	8.6(2.1~15.0)	9.0
PFPeA	1.38	0.89	3.16	106.6	9.1(5.4~10.8)	3.7
PFHxA	1.04	0.89	3.14	106.4	14.4(8.8~21.2)	4.0
PFHpA	0.87	0.90	3.19	100.9	11.4(7.7~14.5)	5.0
PFOA	0.50	0.99	3.52	102.1	11.9(9.5~14.9)	8.4
PFNA	0.80	1.24	4.40	105.6	12.0(9.1~14.4)	7.9
PFDA	0.63	0.78	2.77	106.4	14.7(9.9~18.1)	8.6
PFUnDA	1.05	0.82	2.90	112.0	10.3(4.6~17.4)	3.8
PFDoDA	1.61	0.89	3.16	107.3	16.2(13.8~20.5)	3.2
PFTTrDA	2.30	1.58	5.61	99.7	14.8(9.7~18.0)	7.5
PFTeDA	1.49	1.25	4.42	108.9	10.7(5.7~13.8)	3.9
PFMPA	1.33	0.81	2.89	108.0	11.9(1.6~20.2)	8.3
PFMBA	0.79	0.83	2.95	109.5	12.1(5.0~17.3)	1.8
NFDHA	1.76	1.18	4.20	104.0	7.0(5.8~7.9)	13.0
TFMS	-	0.42	1.50	88.2	1.6(1.0~2.5)	2.0
PFEtS	-	0.43	1.52	114.3	7.3(4.9~11.4)	3.7
PFPrS	-	0.36	1.29	110.1	7.5(1.2~15.9)	9.2
PFBS	0.99	0.37	1.31	99.7	8.6(5.1~11.6)	1.4
PFEESA	0.62	0.28	0.98	102.2	11.3(7.2~15.0)	8.0
PFPeS	1.11	0.39	1.39	107.8	11.8(6.2~18.4)	1.8
PFHxS	0.78	0.53	1.88	102.2	11.4(5.5~15.7)	3.4
PFHpS	0.61	0.30	1.08	105.7	11.8(7.9~17.2)	8.4
PFOS	0.90	0.40	1.43	100.4	6.8(3.5~10.7)	6.3
N-MeFOSAA	0.88	0.74	2.61	110.7	12.2(8.2~17.0)	3.2
N-EtFOSAA	0.71	0.85	3.02	107.9	10.3(5.4~14.5)	5.3
HFPO-DA	1.29	1.21	4.27	98.3	15.2(8.5~18.9)	5.5
ADONA	0.73	0.56	1.97	102.2	10.7(5.4~13.7)	4.4

^aMDL: method detection limit, ^bLOQ: limit of quantification, SD: standard deviation

^aMDL: SD×2.821, purified water, n=10 (conc. 4 ng/L), ^bLOQ: SD×10, purified water, n=10 (conc. 4 ng/L), ^cAccuracy: Accuracy was calculated based on the mean concentration of 25 replicate analyses (n = 5 per day over 5 days), ^dIntra-day precision : Intra-day precision was calculated as the mean and range (min–max) of RSD values obtained from five replicate analyses performed on each day, purified water, n=5 (conc. 20 ng/L), ^eInter-day precision : Inter-day precision was calculated using the daily mean concentrations obtained over five different days, purified water, n=5 (conc. 20 ng/L)

측정된 각 일자의 평균값을 이용하여 전체 데이터에 대한 RSD(%)를 계산함으로써 일간 변동성을 평가하였다. 그 결과, 28종 PFAS의 정확도는 88.2–114.3% 범위로 나타나 양호한 회수 특성을 보였다. Intra 정밀도의 일자별 RSD 평균 범위는 1.6–16.2%였으며, inter 정밀도는 1.4–

13.0% 범위로 확인되어 분석 방법의 일내 및 일간 재현성이 안정적으로 유지됨을 확인하였다. 이러한 결과는 본 연구에서 제시한 개선된 분석 방법이 초단쇄 PFAS를 포함한 PFAS 분석에 대해 충분한 정확도와 재현성을 확보하고 있음을 보여준다. 추가적으로, 개선된 분석 방법의

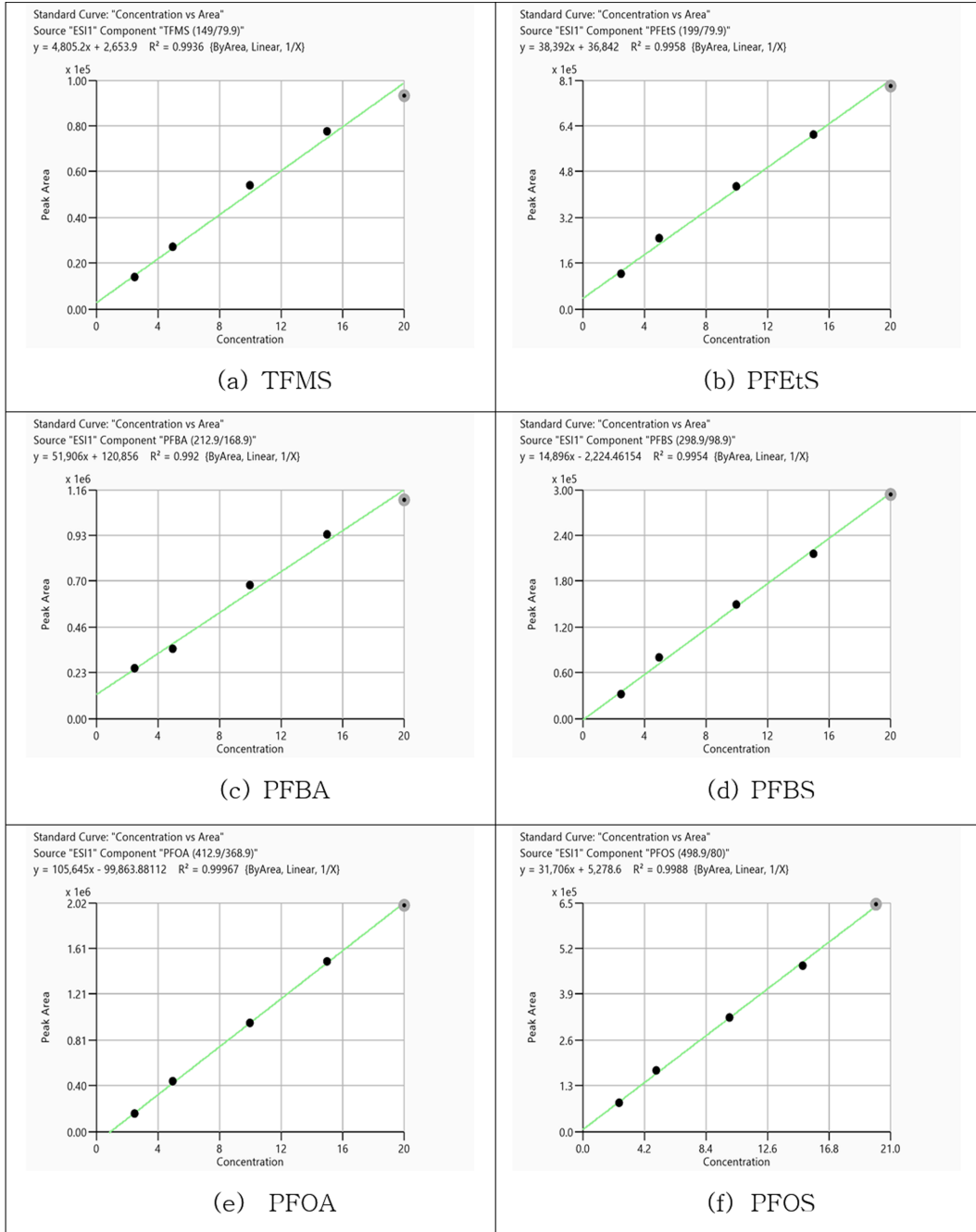


Fig. 7. Calibration curves of representative ultra-short-chain, short-chain, and long-chain PFAS (six compounds) using the optimized analytical method.

정량적 신뢰성을 평가하기 위해 회수율 실험을 수행하였다. 지표수에 PFAS 표준물질을 각각 20 ng/L 농도로 첨가한 후 총 4개의 시료를 조제하여 분석하였으며, 그 결과를 Table 3에 제시하였다. 회수율은 81.7–107.6% 범위

로 나타났고, 상대표준편차(RSD)는 0.6–11.1%로 확인되었다. 이러한 값은 먹는물 수질감시항목 시험방법⁴⁹⁾에서 제시한 회수율 허용 범위(75–125%)를 모두 만족하는 수준으로, 본 분석 방법의 정량적 신뢰성이 충분히 확보되

Table 5. Average concentrations (ng/L) of PFAS in surface water at the sampling sites

	Compound	MDL(ng/L)	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
USC	TFMS(C1)	0.42	788.6	585.7	171.3	72.1	74.2	12.8	42.3
USC	PFEtS(C2)	0.43	10.1	11.2	13.2	21.6	17.7	2.8	7.2
USC	PFPrA(C3)	1.05	850.9	814.2	642.4	15.6	105.6	2.8	13.4
USC	PFPrS(C3)	0.36	<MDL	<MDL	0.6	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
Σ USC			1649.6	1411.1	827.5	109.3	197.5	18.3	62.9
SC	PFBA(C4)	1.31	535.3	479.6	337.8	<MDL	69.8	4.4	1.4
SC	PFMPA(C4)	0.81	81.6	74.2	57.1	<MDL	9.3	<MDL	<MDL
SC	PFPeA(C5)	0.89	300.9	278.4	239.4	4.4	45.8	3.8	6.1
SC	PFMBA(C5)	0.83	18.0	16.9	14.6	<MDL	2.0	<MDL	<MDL
SC	NFDHA(C5)	1.18	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
SC	PFBS(C4)	0.37	82.9	76.2	59.7	1.7	11.5	1.0	2.0
SC	PFEESA(C4)	0.28	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
SC	PFHxA(C6)	0.89	74.1	71.2	64.3	4.3	13.8	<MDL	1.3
SC	HFPO-DA(C6)	1.21	19.7	18.1	16.0	<MDL	3.0	<MDL	<MDL
SC	PFPeS(C5)	0.39	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
SC	PFHpA(C7)	0.90	26.8	26.5	23.9	<MDL	4.0	<MDL	<MDL
SC	ADONA(C7)	0.56	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
SC	PFHxS(C6)	0.53	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
Σ SC			1139.3	1040.9	812.9	10.4	159.1	9.2	10.7
LC	PFHpS(C7)	0.30	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
LC	PFOA(C8)	0.99	7.5	6.6	8.2	3.3	3.2	1.0	<MDL
LC	PFOS(C8)	0.40	0.6	0.7	1.5	2.5	1.9	1.8	1.6
LC	PFNA(C9)	1.24	1.6	1.4	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
LC	PFDA(C10)	0.78	4.4	4.2	<MDL	<MDL	<MDL	5.5	<MDL
LC	PFUnDA(C11)	0.82	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
LC	N-MeFOSAA(C11)	0.74	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
LC	PFDoDA(C12)	0.89	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
LC	N-EtFOSAA(C12)	0.85	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
LC	PFTrDA(C13)	1.58	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
LC	PFTeDA(C14)	1.25	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
Σ LC			14.1	12.9	9.7	5.8	5.0	8.3	1.6
Σ PFAS			2,803.0	2,464.9	1,650.1	125.5	361.6	35.8	75.2

USC: ultra-short-chain, SC: short-chain, LC: long-chain

있음을 확인하였다.

3.3. 남한강 수계에서 초단쇄 및 그 외 PFAS 검출 특성

3.3.1. 채수 지점별 초단쇄 및 그 외 PFAS 검출 특성
남한강 유역 내 PFAS 오염 실태를 보다 구체적으로 파악하기 위해, 본 연구에서는 해당 수계 내에서 PFAS 농도에 가장 큰 영향을 미칠 것으로 판단되는 지점(S1)을 중심으로 주변 지류와 본류에 대한 계절별 조사를 수행하였다. 조사는 2025년 3월, 6월, 7월, 9월, 11월 총 5회

에 걸쳐 이루어졌으며, 조사 지점은 전자산업단지 방류수가 직접 유입되는 죽당천(S1)에서 시작하여, 하류 지점인 고백교(S3)를 거쳐, 북하천 하류(S5)를 지나 남한강 본류(S7)까지 포함되며, 죽당천과 북하천의 유입 영향을 살펴보기 위해 북하천 상류(S4)와 남한강 상류(S6)지점을 추가하였다. 즉, 죽당천은 북하천으로 합류되며, 북하천은 다시 남한강으로 유입된다. 각 지점의 PFAS 항목별 평균 농도는 Table 5에 제시하였다. S1 지점으로 조사된 죽당천은 전자산업단지 폐수처리시설의 방류수가 직접 유입되는 하천으로, 이 방류수가 전체 유량의 90% 이상을 차

지하는 것으로 보고되었다.⁵⁰⁾ 이러한 유입 특성은 해당 처리수로부터의 영향이 죽당천 수질을 결정하는 주요 요인을 뚜렷하게 보여준다. 본래 유량이 매우 적었던 죽당천은 반도체 산업단지 조성 이후 처리수 배출량 증가에 따라 흐름 규모가 크게 확대되었으며, 이 처리수는 별다른 지류 유입 없이 고백교(S3)까지 단일 수계로 흐름 뒤 북하천(S5)으로 합류한다. 한편, 북하천 상류에는 하루 42,000톤 규모의 이천공공하수처리시설이 위치해 있어⁵⁰⁾ S4 지점은 해당 하수처리시설의 방류수 영향을 받고, S5 지점은 하수처리시설과 전자산업단지 폐수처리시설 두 곳의 방류수가 함께 유입되는 복합 영향권에 놓여 있으며, 이후 이 수계는 남한강(S7)으로 이어진다(Fig. 1). 반도체

제조 공정에서 식각제 및 세정제로 사용되는 불소계 화합물은 PFAS 형태로 전환되어 폐수로 배출될 수 있으며, 냉각 공정에서 냉매로 직접 사용된 PFAS도 방류수에 포함될 수 있다.⁵¹⁾ 이러한 PFAS는 대부분 활성탄 흡착 및 전기분해 등의 처리 과정을 통해 제거되지만⁵²⁾, 체인 길이가 짧은 PFAS는 상대적으로 제거 효율이 낮아 최종 방류수에서 더 높은 농도로 검출되는 경향이 있다.⁴⁰⁾

PFAS 28종 중 총 16종이 검출되었으며, 길이별로는 초단쇄 4종(TFMS, PFEtS, PFPrA, PFPrS), 단쇄 8종(PFBA, PFMPA, PFPeA, PFMBA, PFBS, PFHxA, HFPO-DA, PFHpA), 장쇄 4종(PFOA, PFOS, PFNA, PFDA)으로 구분되었다. 불검출 항목은 총 12종(NFDHA,

Table 6. Minimum (Min) and maximum (Max) concentrations (ng/L) and detection frequency (DF) based on values (%) above the MDL for PFAS at sites S1, S2, and S3

Compound		MDL (ng/L)	S1			S2			S3		
			DF	Min	Max	DF	Min	Max	DF	Min	Max
USC	TFMS(C1)	0.42	100	355.8	1366.3	100	191.3	1231.3	100	78.5	292.8
USC	PFEtS(C2)	0.43	100	5.1	15.6	100	4.8	23.8	100	11.6	16.8
USC	PFPrA(C3)	1.05	100	555.5	1143.6	100	576.9	1161.7	100	214.3	902.9
USC	PFPrS(C3)	0.36	20	<MDL	1.3	0	<MDL	<MDL	25	<MDL	2.2
SC	PFBA(C4)	1.31	100	447.2	625.0	100	313.4	591.2	100	174.1	507.7
SC	PFMPA(C4)	0.81	100	50.9	108.8	100	36.9	103.0	100	28.7	83.1
SC	PFPeA(C5)	0.89	100	208.8	361.5	100	141.6	362.9	100	138.5	357.3
SC	PFMBA(C5)	0.83	100	9.0	24.2	100	6.0	23.1	100	7.7	23.3
SC	NFDHA(C5)	1.18	0	<MDL	<MDL	0	<MDL	<MDL	0	<MDL	<MDL
SC	PFBS(C4)	0.37	100	72.2	97.0	100	68.3	86.7	100	32.0	89.4
SC	PFEESA(C4)	0.28	0	<MDL	<MDL	0	<MDL	<MDL	0	<MDL	<MDL
SC	PFHxA(C6)	0.89	100	35.6	99.2	100	28.0	95.0	100	30.3	89.7
SC	HFPO-DA(C6)	1.21	100	11.6	30.0	100	8.3	28.3	100	10.8	20.7
SC	PFPeS(C5)	0.39	0	<MDL	<MDL	0	<MDL	<MDL	0	<MDL	<MDL
SC	PFHpA(C7)	0.90	100	11.3	39.8	100	8.6	37.2	100	7.3	33.9
SC	ADONA(C7)	0.56	0	<MDL	<MDL	0	<MDL	<MDL	0	<MDL	<MDL
SC	PFHxS(C6)	0.53	0	<MDL	<MDL	0	<MDL	<MDL	0	<MDL	<MDL
LC	PFHpS(C7)	0.30	0	<MDL	<MDL	0	<MDL	<MDL	0	<MDL	<MDL
LC	PFOA(C8)	0.99	100	1.6	13.5	80	<MDL	13.0	100	2.0	11.1
LC	PFOS(C8)	0.40	100	0.6	0.6	80	<MDL	1.1	100	0.8	1.7
LC	PFNA(C9)	1.24	60	<MDL	4.1	60	<MDL	3.8	50	<MDL	2.5
LC	PFDA(C10)	0.78	20	<MDL	22.1	20	<MDL	21.2	0	<MDL	<MDL
LC	PFUnDA(C11)	0.82	0	<MDL	<MDL	0	<MDL	<MDL	0	<MDL	<MDL
LC	N-MeFOSAA(C11)	0.74	0	<MDL	<MDL	0	<MDL	<MDL	0	<MDL	<MDL
LC	PFDoDA(C12)	0.89	0	<MDL	<MDL	0	<MDL	<MDL	0	<MDL	<MDL
LC	N-EtFOSAA(C12)	0.85	0	<MDL	<MDL	0	<MDL	<MDL	0	<MDL	<MDL
LC	PFTrDA(C13)	1.58	0	<MDL	<MDL	0	<MDL	<MDL	0	<MDL	<MDL
LC	PFTeDA(C14)	1.25	0	<MDL	<MDL	0	<MDL	<MDL	0	<MDL	<MDL

USC: ultra-short-chain, SC: short-chain, LC: long-chain

PFEESA, PFPeS, ADONA, PFHxS, PFHpS, PFUnDA, PFDODA, PFTriDA, PFTeDA, N-MeFOSAA, N-EtFOSAA) 이었다. 채수 지점별(S1~S7) 총합농도의 평균값은 Table 5에 제시하였으며, 해당 평균값은 Fig. 8에서 막대그래프로 시각화하였다. 이때 최대값과 최소값을 평균값의 위아래에 함께 표시하여 농도의 변동 범위를 나타내었다. 또한 주요 검출 지점인 S1~S3의 최대·최소 농도와 검출 빈도는 Table 6에 정리하였다. S1 지점에서 관측된 PFAS 총합농도의 범위는 7월(2,228.4 ng/L)에서 가장 낮았으며, 11월(3,656.5 ng/L)에 가장 높게 나타났다(Fig. 9). 이러한 변화는 채수 시기 자체보다는 전지산업단지 폐수처리시설의 운영 조건이나 방류수 조성 변화 등 공정의 영향을 더 크게 받은 것으로 해석된다. S1 지점의 PFAS 총합농도 평균은 2,803 ng/L로 가장 높았으며, S2와 S3에서는 각각 2,464.9 ng/L와 1,650.1 ng/L로 점차 감소하였다.

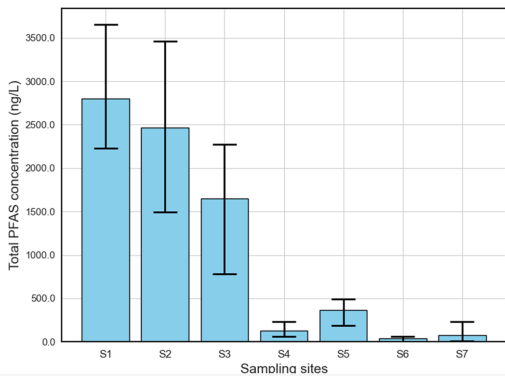


Fig. 8. Mean, minimum, and maximum concentrations (ng/L) of PFAS compounds at each sampling site.

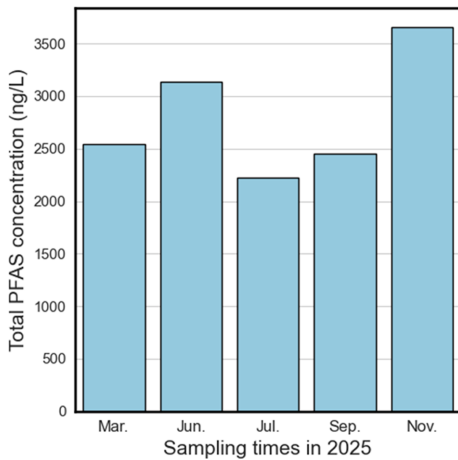


Fig. 9. Total PFAS concentrations (ng/L) at the S1 sampling site by sampling times.

S1에서 약 1.3 km 떨어진 S2 지점의 농도는 S1 대비 12.1% 낮았고, 약 7 km 하류에 위치한 S3 지점에서는 S1 대비 41.1% 감소하여 하류로 이동할수록 PFAS 농도가 뚜렷하게 감소하는 경향이 확인되었다. 복하천 상류(S4)에서도 평균 125.5 ng/L의 PFAS가 확인되었으며, 이는 상류에 위치한 이천하수처리장의 방류수 기여도가 반영된 결과로 보인다. 또한, 해당 지역의 생활하수, 주거지역에서 사용되는 생활용품 등 비점오염원이 복합적으로 작용한 영향으로 해석된다. 죽당천이 합류한 이후의 복하천 하류(S5)에서는 PFAS 총합농도가 361.6 ng/L로 감소하였으며, 이는 S1 지점과 비교해 약 87.1% 낮은 수준으로 하천 유량 증가에 따른 희석 효과가 두드러지게 나타나는 결과이다. 또한 복하천이 남한강으로 유입된 이후의 하류 지점(S7)에서는 PFAS 총합농도가 75.2 ng/L로 관측되어 S1 대비 97.3% 감소하였고, 남한강 본류의 높은 유량이 PFAS 농도를 크게 낮추는 주요 요인으로 작용한 것으로 판단된다.

지천으로 유입되는 방류수의 PFAS 총합농도를 국내의 폐수처리시설의 방류수 농도와 직접 비교하는 데에는 다소 한계가 존재한다. 이는 연구마다 분석 대상 물질의 종류와 범위가 상이하어 총합농도 자체가 크게 달라질 수 있기 때문이다. 그럼에도 전반적인 수준을 파악하기 위해 기존 문헌과 비교한 결과, 본 연구에서 확인된 농도는 국내외에서 보고된 범위와 유사한 수준에 있었다. 예를 들어 국내 산업폐수 방류수에서는 128.4–13,810 ng/L⁴⁰⁾, 미국 미시간주의 산업폐수에서는 79–1,114 ng/L⁵³⁾, 그리고 이탈리아 북부의 도시 하수처리장 방류수에서 보고된 25종 PFAS 총합농도 13.4–107 µg/L⁵⁴⁾와 비교하였을 때, 본 조사 결과는 이들 범위에서 크게 벗어나지 않는 것으로 판단된다. 한편, S1 지점에서 초단쇄 PFAS를 제외한 동일 24종에 대한 총합농도 평균은 2023년에 보고된 882 ng/L⁴¹⁾과 비교했을 때 약 1.3배 높은 수준으로 나타났다.

3.3.2. PFAS 체인 길이별 검출 경향

S1, S2, S3 지점에서 채취한 모든 시료에서 공통적으로 검출된 물질은 총 11종이었으며, 이들은 초단쇄 PFAS 3종(TFMS, PFEtS, PFPrA)과 단쇄 PFAS 8종(PFBA, PFMPA, PFPeA, PFMBA, PFBS, PFHxA, HFPO-DA, PFHpA)으로 구성되었다. 이러한 결과는 해당 구간에서 초단쇄 및 단쇄 PFAS가 우세한 검출 특성을 보임을 의미한다. Fig. 10의 결과에 따르면 S1 지점에서는 초단쇄 PFAS가 전체의 58.9%로 가장 높은 비중을 차지하였고, 단쇄 PFAS가 40.6%, 장쇄 PFAS는 0.5% 수준으로 나타

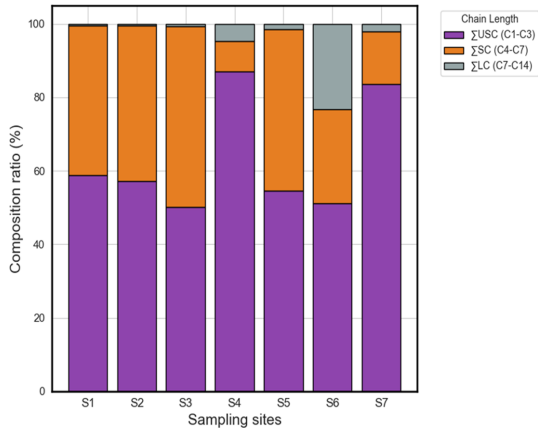


Fig. 10. Composition ratio (%) of PFAS compounds by chain length group (Σ USC, Σ SC, and Σ LC) at each sampling site.

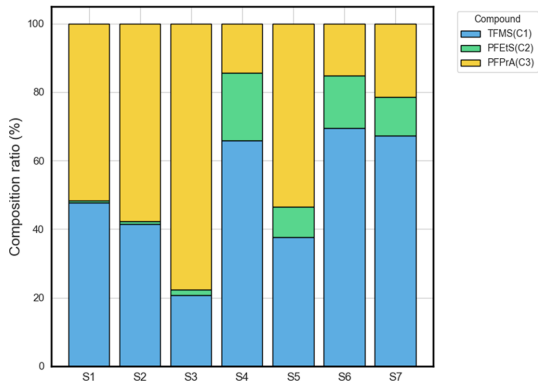


Fig. 11. Composition ratio (%) of ultra-short-chain (USC) PFAS compounds at each sampling site.

났다. 또한 Fig. 11에 제시된 S1 지점의 초단쇄 PFAS 구성비를 살펴보면 TFMS(47.8%)와 PFPrA(51.6%)가 거의 대부분을 차지하여 두 화합물이 초단쇄 그룹을 대표하는 것으로 확인되었다. 단쇄 PFAS의 경우 PFBA(47.0%), PFPeA(26.4%), PFBS(7.3%), PFHxA(6.5%)가 주요 구성물질로, 이 네 물질이 단쇄 그룹의 87.2%를 차지하였다. 수질 중 초단쇄 PFAS에 대한 연구가 아직 충분하지

않아 직접적인 비교에는 한계가 있으나, 스웨덴의 소방훈련장-매립지-유해폐기물 처리시설 등에서 2017-2018년에 채취된 시료를 분석한 연구¹⁴에서는 10개 시료에서 초단쇄 PFAS가 전체 PFAS 농도의 절반 이상을 차지한 것으로 보고되었다. 이러한 결과는 본 연구에서 관찰된 검출 경향과도 유사한 양상을 나타낸다.

3.3.3. 채수 시기별 초단쇄 및 그 외 PFAS 검출 특성
S1에서 S2로 이동하는 구간의 PFAS 총합농도 감소율과 채수 전 58시간 누적 강수량을 비교한 결과는 Table 7에 제시하였다. 두 변수 간의 Spearman 상관분석에서는 거의 완벽한 양의 상관(스피어만 상관계수(ρ) ≈ 1 , ($p < 0.01$)이 도출되어, 강우에 의해 증가한 유량이 농도 저감에 직접적으로 기여하고 있음을 보여주었다. 이러한 결과는 채수 시기 자체보다는 강수 조건이 PFAS 농도 변동을 결정하는 주요 요인임을 시사한다. 표본수($n = 5$)가 제한적임에도, 강우량이 많을수록⁵⁵⁾ S2 지점에서의 농도 감소폭이 커지는 경향이 명확하게 확인되었다. 이는 반도체 방류수가 죽당천 유량의 대부분을 차지하는 수계 특성과, 강우 시 하천 유량 증가로 인한 희석 효과가 복합적으로 작용한 결과로 해석된다.

3.3.4. 검출된 PFAS 항목간의 상관관계
S1 지점에서 3월, 6월, 7월, 9월, 11월에 걸쳐 총 5회 채수된 시료에서 검출된 주요 과불화화합물 12종(TFMS, PFEtS, PFPrA, PFBA, PFMPA, PFPeA, PFMBA, PFBS, PFHxA, HFPO-DA, PFHpA, PFOA)을 대상으로 상관분석을 수행하였고 그 결과를 Fig. 12에 나타내었다. PFAS 농도의 우편향 분포를 완화하기 위해 모든 데이터에 자연로그 변환[$\log(x+1)$]을 적용하였으며, 이후 항목 간 농도 범위의 차이를 제거하고 분산을 균등화하기 위해 각 화합물에 대해 z-점수 표준화(z-score standardization)를 수행하였다. 이를 통해 모든 PFAS 항목이 상관분석에서 동일한 가중으로 반영되도록 하였다. 표본수가 적고 비정규 분포 특성을 고려하여, 상관계수는 Spearman 순위상

Table 7. Decrease rates (%) in total PFAS concentrations between S1 and S2, and cumulative precipitation (mm) during the 58 hours preceding sampling at both sites

	2025				
	March	June	July	September	November
Decrease rates (%) in total PFAS concentrations between S1 and S2	7.8	1.0	17.0	39.0	5.3
cumulative precipitation (mm) during the 58 hours preceding sampling at both sites ⁵⁵⁾	5.2	0.0	19.7	38.8	1.1

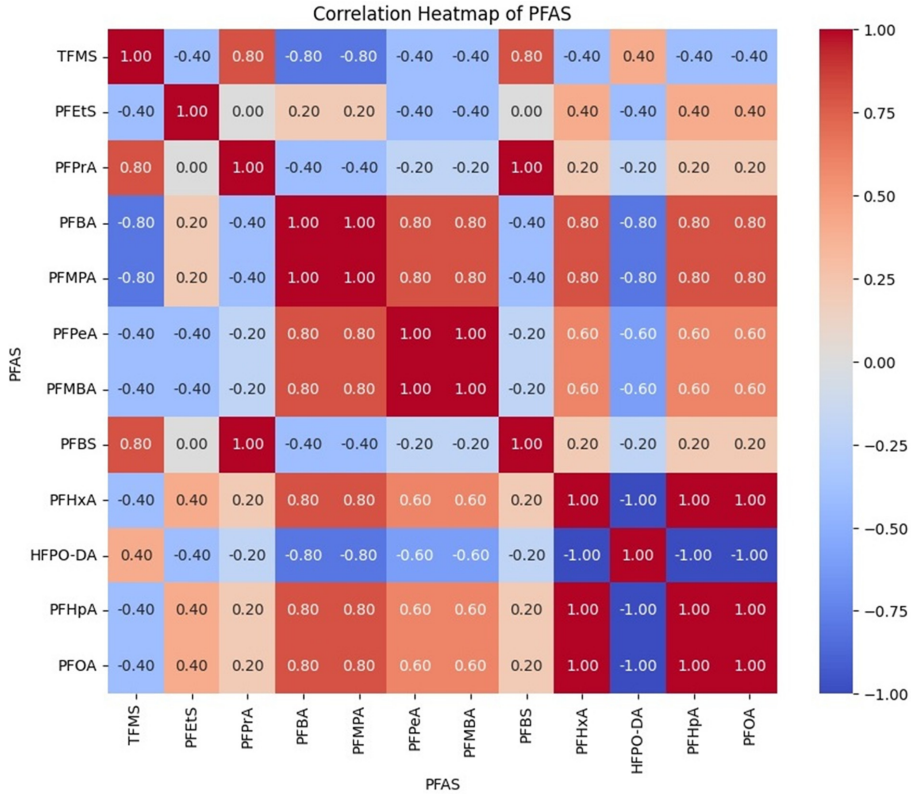


Fig. 12. Heatmap illustrating Spearman correlation coefficients (ρ) among twelve PFAS compounds detected at site S1 ($n = 5$).

관계수를 사용하였다. 계산된 상관행렬은 python의 seaborn 패키지를 이용해 히트맵(heatmap) 형태로 시각화 하였으며, 색상 범위는 -1(강한 음의 상관)에서 +1(강한 양의 상관)까지로 설정하였다. 다만 표본수($n = 5$)가 적어 통계적 해석에는 일부 한계가 있다.

분석 결과, 단쇄계 PFAS인 PFBA-PFMPA, PFPeA-PFMBA 간에는 매우 높은 양의 상관관계($\rho = 1, p < 0.05$)가 확인되었다. 이는 해당 물질들이 반도체 세정 및 식각 공정에서 함께 사용되거나, 공정 운전 조건의 변화 및 방류수의 희석·농축 과정에 동일하게 반응함을 의미한다. 한편 PFHxA, PFHpA, PFOA 및 HFPO-DA 간에는 강한 양의 상관($\rho = 1.0, p < 0.05$) 혹은 강한 음의 상관($\rho = -1.0, p < 0.05$)이 확인되었다. 이들 단·장쇄 계열 및 에테르계 PFAS가 반도체 방류수 내에서 유사한 잔류 특성과 제거 효율을 보이는 것으로 판단되지만, PFHxA와 HFPO-DA 간에는 강한 음의 상관($\rho = -1.0, p < 0.05$)이 확인되어, 일부 시기에서 두 물질이 반대 방향의 농도 변화를 보였음을 시사한다. 이는 동일한 방류수 내에서도 화학 구조의 차이에 따라 처리과정 중 거동이 달라질 수 있음을 보여준다. PFBS는 초단쇄 PFAS인 TFMS와

PFPrA와 강한 양의 상관을 나타내었으나, 다른 계열의 PFAS와는 뚜렷한 상관성이 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 모든 PFAS가 동일한 반도체 방류수에서 기원하더라도, 각 물질의 화학 구조와 환경적 특성에 따라 농도 변화 양상 및 처리과정 내 거동이 서로 다를 수 있음을 시사한다.

4. 결 론

본 연구에서는 초단쇄 PFAS를 포함한 28종 PFAS를 대상으로 분석 방법을 개선하고 남한강 수계에서의 분포 특성을 평가하였다. 온라인 SPE 컬럼과 이동상 조건을 최적화한 결과, 기존 분석 조건⁴¹⁾에 비해 초단쇄 PFAS의 피크 강도가 크게 향상되었으며 TFMS 4.9배, PFETS 13.9배, PFPrA 13.0배, PFPrS 23.4배 증가가 확인되었다. 이를 통해 기존 방법에서 분석 신뢰성이 낮았던 초단쇄 PFAS 4종에 대해 안정적인 정량 분석이 가능하게 되었다. 한편, 본 연구에서 제시한 분석 조건은 기존 문헌을 기반으로 선정된 단일 조건에 대한 검증 결과로, 다양한 컬럼 종류나 이동상 조성 및 농도 조건에 따른 분석 성

능 비교는 포함하지 못한 한계가 있다. 다만, 본 연구는 향후 다양한 분석 조건을 체계적으로 비교·평가하여 초단쇄 PFAS 분석 방법의 최적화를 심화하는 데 기초 자료로 활용될 수 있다.

개선된 분석 방법을 기반으로 수행한 2025년 총 5회 조사 결과, 전자산업단지 방류수가 직접 유입되는 죽당천(S1)에서 PFAS 총합농도 평균은 2,803 ng/L로 가장 높았으며, 하류로 이동할수록 농도가 감소하여 방류수 희석이 농도 변화를 결정하는 주요 요인이 확인되었다. S1 지점에서 PFAS 조성은 초단쇄(58.9%)와 단쇄 PFAS(40.6%)가 대부분을 차지하였고, 초단쇄 PFAS 중에서는 TFMS(47.8%)와 PFPrA(51.6%)가 대부분을 차지하였다. S1에서 S2로의 농도 감소율은 채수 전 58시간 누적 강수량과 거의 완벽한 양의 상관($\rho \approx 1, p < 0.01$)을 보여, 강우에 따른 유량 증가는 PFAS 농도 저감에 직접적으로 작용하는 것으로 나타났다. 또한 PFAS 항목 간 상관분석에서는 단쇄계 PFAS에서 강한 양의 상관이 관찰되어 동일 공정 기원 및 유사한 거동 특성을 반영하는 것으로 판단된다. 분석 결과, 단쇄계 PFAS인 PFBA-PFMPA, PFPeA-PFMBA 간에는 매우 높은 양의 상관관계($\rho = 1, p < 0.05$)가 확인되었다. 반면 일부 물질에서는 음의 상관이 확인되어 화학 구조 차이에 따른 처리공정 반응 차이가 존재함을 시사하였다. 결론적으로, 본 연구는 초단쇄 PFAS 분석 신뢰성을 개선함과 동시에 남한강 수계 내 PFAS 거동과 오염 기여 특성을 정량적으로 규명하였다. 이러한 결과는 반도체 방류수 영향이 큰 수계에서 PFAS 모니터링 전략 및 오염관리 정책 수립에 중요한 기초자료로 활용될 수 있다.

감사의 글

이 연구는 서울특별시 서울물연구원의 2025년 신규 연구과제로 수행되었습니다.

참고문헌

1. D. M. Lemal, "Perspective on fluorocarbon chemistry", *The Journal of Organic Chemistry*, **2004**, 69(1), 1-11.
2. K. L. Smalling, K. M. Romanok, P. M. Bradley, M. C. Morriss, J. L. Gray, L. K. Kanagy, S. E. Gordon, B. M. Williams, S. E. Breitmeyer, D. K. Jones, L. A. DeCicco, C. A. Eagles-Smith, and T. Wagner, "Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in United States tap water: Comparison of underserved private-well and pub-

- lic-supply exposures and associated health implications", *Environmental International*, **2023**, 178, 108033.
3. S. H. Brandsma, J. C. Koekkoek, M. J. M. van Velzen, and J. de Boer, "The PFOA substitute GenX detected in the environment near a fluoropolymer manufacturing plant in the Netherlands", *Chemosphere*, **2019**, 220, 493-500.
4. D. Bogdan, "Perfluorobutane Sulfonic Acid (PFBS) Chemistry, Production, Uses, and Environmental Fate in Michigan", **2019**, Project Number: 60560354, Michigan Department of Environment, Great Lakes, and Energy.
5. M. N. Ehsan, M. Riza, M. N. Pervez, M. M. O. Khyum, Y. Liang, and V. Naddeo, "Environmental and health impacts of PFAS: Sources, distribution and sustainable management in North Carolina (USA)", *Science of the Total Environment*, **2023**, 878, 163123.
6. J. P. Giesy, S. A. Mabury, J. W. Martin, K. Kannan, P. D. Jones, J. L. Newsted, and K. Coady, "Perfluorinated Compounds in the Great Lakes", **2006**, 1st edition, 5, 391-438.
7. 스톡홀름 협약, "Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs), Secretariat of the Stockholm Convention", <https://chm.pops.int>, March 2025.
8. Y. Lu, Y. Liang, Z. Zhou, Y. Wang, and G. Jiang, "Possible Fluorinated Alternatives of PFOS and PFOA: Ready to Go?", *Environmental Science & Technology*, **2019**, 53(24), 14091-14092.
9. L. N. Hamid, M. Junaid, M. Sultan, S. T. Yoganandham, and O. M. Chuan, "The untold story of PFAS alternatives: Insights into the occurrence, ecotoxicological impacts, and removal strategies in the aquatic environment", *Water Research*, **2024**, 250, 121044.
10. A. B. Lindstrom, M. J. Strynar, and E. L. Libelo, "Polyfluorinated Compounds: Past, Present, and Future", *Environmental Science & Technology*, **2011**, 45(19), 7954-7961.
11. B. Cantoni, A. Turolla, J. Wellmitz, A. S. Ruhl, and M. Antonelli, "Perfluoroalkyl substances (PFAS) adsorption in drinking water by granular activated carbon: Influence of activated carbon and PFAS characteristics", *Science of the Total Environment*, **2021**, 795, 148821.
12. Q. Dong, X. Min, Y. Zhao, and Y. Wang, "Adsorption of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) by ionic liquid-modified clays: Effect of clay composition and PFAS structure", *Journal of Colloid and Interface Science*, **2024**, 654(Part B), 925-934.
13. J. Connor, N. S. Bolan, M. Kumar, A. S. Nitai, M. B. Ahmed, S. S. Bolan, M. Vithanage, J. Rinklebe, R. Mukhopadhyay, P. Srivastava, B. Sarkar, A. Bhatnagar, H. Wang, K. H. M. Siddique, and M. B. Kirkham, "Distribution, transformation and remediation of poly- and

- per-fluoroalkyl substances (PFAS) in wastewater sources”, *Process Safety and Environmental Protection*, **2022**, 164, 91-108.
14. S.-H. Liang, J. A. Steimling, and M. Chang, “Analysis of ultrashort-chain and short-chain (C1 to C4) per- and polyfluorinated substances in potable and non-potable waters”, *Journal of Chromatography Open*, **2023**, 4, 100098.
 15. M. K. Björnsdotter, L. W. Y. Yeung, A. Karrman, and I. E. Jogsten, “Ultra-Short-Chain Perfluoroalkyl Acids Including Trifluoromethane Sulfonic Acid in Water Connected to Known and Suspected Point Sources in Sweden”, *Environmental Science & Technology*, **2019**, 53(19), 11093-11101.
 16. S. Taniyasu, K. Kannan, L. W. Y. Yeung, K. Y. Kwok, P. K. S. Lam, and N. Yamashita, “Analysis of trifluoroacetic acid and other short-chain perfluorinated acids (C2–C4) in precipitation by liquid chromatography–tandem mass spectrometry: Comparison to patterns of long-chain perfluorinated acids (C5–C18)”, *Analytica Chimica Acta*, **2008**, 619(2), 221-230.
 17. S. J. Chow, N. Ojeda, J. G. Jacangelo, and K. J. Schwab, “Detection of ultrashort-chain and other per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in U.S. bottled water”, *Water Research*, **2021**, 201, 117292.
 18. Y. Wang, M. Liu, S. V. Duy, G. Munoz, S. Sauv e, and J. Liu, “Fast analysis of short-chain and ultra-short-chain fluorinated organics in water by on-line extraction coupled to HPLC-HRMS”, *Science of the Total Environment*, **2024**, 943, 173682.
 19. I. J. Neuwald, D. Hubner, H. L. Wiegand, V. Valkov, U. Borchers, K. N odler, M. Scheurer, S. E. Hale, H. P. H. Arp, and D. Zahn, “Ultra-Short-Chain PFASs in the Sources of German Drinking Water: Prevalent, Overlooked, Difficult to Remove, and Unregulated”, *Environmental Science & Technology*, **2022**, 56(10), 6380-6390.
 20. M. K. Björnsdotter, L. W. Y. Yeung, A. K arrman, and I. E. Jogsten, “Challenges in the analytical determination of ultra-short-chain perfluoroalkyl acids and implications for environmental and human health”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2020**, 412(20), 4785-4796.
 21. C. Saez, A. Bautista, O. Nikolenko, L. Scheiber, M. Llorca, A. Jurado, M. Farre, and E. P. Games, “Occurrence and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in an urban aquifer located at the Besos River Delta (Spain)”, *Environmental Pollution*, **2024**, 358, 124468.
 22. F. Cappelli, Y. A. Bamai, K. V. Hoey, Da-Hye Kim, and A. Covaci, “Occurrence of short- and ultra-short chain PFAS in drinking water from Flanders (Belgium) and implications for human exposure”, *Environmental Research*, **2024**, 260, 119753.
 23. G. Zheng, S. M. Eick, and A. Salamova, “Elevated Levels of Ultrashort- and Short-Chain Perfluoroalkyl Acids in US Homes and People”, *Environmental Science & Technology*, **2023**, 57(42), 15782-15793.
 24. K. E. Pelch, T. McKnight, and A. Reade, “70 analyte PFAS test method highlights need for expanded testing of PFAS in drinking water”, *Science of the Total Environment*, **2023**, 876, 162978.
 25. S. Brendel,  . Fetter, C. Staude, L. Vierke, and A. B. Engler, “Short-chain perfluoroalkyl acids: environmental concerns and a regulatory strategy under REACH”, *Environmental Sciences Europe*, **2018**, 30(1), 9.
 26. L. W. Y. Yeung, C. Stadey, and S. A. Mabury, “Simultaneous analysis of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances including ultrashort-chain C2 and C3 compounds in rain and river water samples by ultra performance convergence chromatography”, *Journal of Chromatography A*, **2017**, 1522, 78-85.
 27. S.-H. Liang, M. Chakraborty, and J. A. Steimling, “Incorporating ultrashort-chain compounds into the comprehensive analysis of per- and polyfluorinated substances in potable and non-potable waters by LC-MS/MS”, *Journal of Chromatography Open*, **2024**, 6, 100188.
 28. J. Zou, M. Zhao, S. A. Chan, Y. Song, S. Yan, and W. Song, “Rapid and simultaneous determination of ultrashort-, short- and long- chain perfluoroalkyl substances by a novel liquid chromatography mass spectrometry method”, *Journal of Chromatography A*, **2024**, 1734, 465324.
 29. R. C. Buck, J. Franklin, U. Berger, J. M. Conder, I. T. Cousins, P. Voogt, A. A. Jensen, K. Kannan, S. A. Mabury, and S. P. J. Leeuwen, “Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins”, *Integrated Environmental Assessment and Management*, **2011**, 7(4), 513-541.
 30. A. Jordan, and H. Frank, “Trifluoroacetate in the Environment. Evidence for Sources Other Than HFC/HCFCS”, *Environmental Science & Technology*, **1999**, 33(4), 522-527.
 31. D. A. Ellis, Jonathan W. Martin, A. O. D. Silva, S. A. Mabury, M. D. Hurley, M. P. S. Andersen, and T. J. Wallington, “Degradation of Fluorotelomer Alcohols: A Likely Atmospheric Source of Perfluorinated Carboxylic Acids”, *Environmental Science & Technology*, **2004**, 38(12), 3316-3321.
 32. D. A. Ellis, S. A. Mabury, J. W. Martin, and D. C. G.

- Muir, "Thermolysis of fluoropolymers as a potential source of halogenated organic acids in the environment", *Nature*, **2001**, 412(6844), 321-324.
33. J. B. Burkholder, R. A. Cox, and A. R. Ravishankara, "Atmospheric Degradation of Ozone Depleting Substances, Their Substitutes, and Related Species", *Chemical Reviews*, **2015**, 115(10), 3704-3759.
 34. K. A. B. Hanson, and J. A. Field, "Discovery and Implications of C₂ and C₃ Perfluoroalkyl Sulfonates in Aqueous Film-Forming Foams and Groundwater", *Environmental Science & Technology Letters*, **2015**, 2(4), 95-99.
 35. H. M. Pickard, A. S. Criscitiello, D. Persaud, C. Spencer, D. C. G. Muir, I. Lehnerr, M. J. Sharp, A. O. D. Silva, and C. J. Young, "Ice Core Record of Persistent Short-Chain Fluorinated Alkyl Acids: Evidence of the Impact From Global Environmental Regulations", *Geophysical Research Letters*, **2020**, 47(10), 1-10.
 36. A. N. Kazakova, and A. V. Vasilyev, "Trifluoromethanesulfonic acid in organic synthesis", *Russian Journal of Organic Chemistry*, **2017**, 53(4), 485-509.
 37. V. Aravindan, J. Gnanaraj, S. Madhavi, and H. K. Liu, "Lithium-Ion Conducting Electrolyte Salts for Lithium Batteries", *Chemistry - A European Journal*, **2011**, 17(51), 14326-14346.
 38. M. Imiolek, S. Fekete, S. Rudaz, and D. Guillaume, "Ion exchange chromatography of biotherapeutics: Fundamental principles and advanced approaches", *Journal of Chromatography A*, **2025**, 1742, 465672.
 39. D. V. McCalley, "The challenges of the analysis of basic compounds by high performance liquid chromatography: Some possible approaches for improved separations", *Journal of Chromatography A*, **2010**, 1217(6), 858-880.
 40. 김기용, 김혜린, 최솔, 오정은, "산업 폐수 시료의 신종 과불화화합물 전처리법 확립 및 스크리닝", *환경분석과 독성보건*, **2020**, 23(2), 90-100.
 41. 이인자, 윤우현, 정관조, 조석주, "남한강수계에서 과불화화합물 분포 및 위해도 평가", *환경분석과 독성보건*, **2024**, 27(1), 29-38.
 42. 이인자, 이민희, 윤우현, 장도일, 장현성, "남한강수계에서 나이트로사민류 조사 및 나이트로사민류의 자연 태양광 분해", *환경분석과 독성보건*, **2025**, 28(1), 11-25.
 43. I. Z. Atamna, G. M. Muschick, and H. J. Issaq, "The Effect of Column Diameter on HPLC Separations Using Constant Length Columns", *Journal of Liquid Chromatography*, **2006**, 12(3), 285-298.
 44. J. Layne, T. Farcas, I. Rustamov, and F. Ahmed, "Volume-load capacity in fast-gradient liquid chromatography effect of sample solvent composition and injection volume on chromatographic performance", *Journal of Chromatography A*, **2001**, 913(1-2), 233-242.
 45. I. Canals, K. Valko, E. Bosch, A. P. Hill, and M. Roses, "Retention of Ionizable Compounds on HPLC. 8. Influence of Mobile-Phase pH Change on the Chromatographic Retention of Acids and Bases during Gradient Elution", *Analytical Chemistry*, **2001**, 73(20), 4937-4945.
 46. J. E. Prue and A. J. Read, "Acidity constant of formic acid", *Transactions of the Faraday Society*, **1966**, 62, 1271-1274.
 47. R. A. Brase and D. C. Spink, "Enhanced Sensitivity for the Analysis of Perfluoroethercarboxylic Acids Using LC-ESI-MS/MS: Effects of Probe Position, Mobile Phase Additive, and Capillary Voltage", *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, **2020**, 31(10), 2124-2132.
 48. J. R. Enders, G. M. O'Neill, J. L. Whitten, and D. C. Muddiman, "Understanding the Electrospray Ionization Response Factors of Per- and Poly-Fluoroalkyl Substances (PFAS)", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2022**, 414(3), 1227-1234.
 49. 환경부, "먹는물 수질감시항목 운영 등에 관한 고시", **2023**, 제2023-149호.
 50. 남우경, 최일우, 김요용, 임한수, 김문정, 임채국, 김수현, 김태화, "복합된 수질특성 및 오염원분석을 통한 개선방안", *한국환경분석학회지*, **2017**, 20(3), 174-182.
 51. 심예림, 이나희, 정찬혁, 허성구, 김상윤, 남기전, 유창규, "첨단 전자산업 폐수처리시설의 Water Digital Twin(I): e-ASM 모델 개발과 Digital Simulation 구현", *Clean Technology*, **2022**, 28(1), 63-78.
 52. 대한민국특허청, "과불화화합물의 선택적 제거 장치", **2022**, 10-2476223.
 53. R. W. Helmer, D. M. Reeves, and D. P. Cassidy, "Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances (PFAS) cycling within Michigan: Contaminated sites, landfills and wastewater treatment plants", *Water Research*, **2022**, 210, 117983.
 54. B. G. Moneta, M. L. Feo, M. Torre, P. Tratzl, S. E. Aita, C. M. Montone, E. Taglioni, S. Mosca, C. Balducci, M. Cerasa, E. Guerriero, F. Petracchini, C. Cavaliere, A. Lagana, and V. Paolini, "Occurrence of per- and polyfluorinated alkyl substances in wastewater treatment plants in Northern Italy", *Science of the Total Environment*, **2023**, 894, 165089.
 55. 기상청, <https://www.weather.go.kr>, 2025년 11월.