creative commons
COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

보건학석사 학위논문

일부 축산동물의 혈중 과불화화합물(**Perfluoroalkyl subtances, PFASs**) 노출 수준과 결정요인

2020년 2월

서울대학교 보건대학원
환경보건학과 환경보건 전공
최 성 주

일부 축산동물의 혈중(Serum) 과불화화합물(Perfluoroalkyl subtances, PFASs) 노출 수준과 결정요인

지도교수 최 경 호

이 논문을 석사학위논문으로 제출함

2019년 11월

서울대학교 보건대학원

환경보건학과 환경보건 전공

최 성 주

최성주의 석사학위논문을 인준함

2019년 12월

위 원 장 조경덕 (인)

부 위 원 장 김성균 (인)

위 원 최경호 (인)

Abstract

일부 축산동물의 혈중(Serum) 과불화화합물(Perfluoroalkyl subtances, PFASs) 노출 수준과 결정요인

Seong-ju Choi
Department of Environmental Health Sciences
Graduate School of Public Health
Seoul National University

과불화화합물(Perfluoroalkyl subtances, PFASs)은 환경에서 분해가 잘되지 않고, 먹이사슬을 통한 생물 증폭 때문에 사람의 과불화화합물 노출 수준에 대한 우려가 증가하고 있다. 이러한 이유로 독성학적 영향으로 최근 과학적 관심과 규제대상이 되었고 국제적인 관리 대상으로 지정되었다. 축산 동물은 사람에게 과불화화합물의 중요한 노출 경로이다. 하지만 축산동물의 과불화화합물 노출 수준에 대한 정보는 매우 드물다.

이 연구에서는 우리나라 축산동물의 과불화화합물 노출 수준을 파악하기 위하여 동물의 혈청에서 과불화화합물 농도 수준을 측정하였고, 노출 결정요인을 파악하였다. 이를 위해 충청남도 지역에서 채취한 소 131두, 돼지 181두, 닭 94두, 염소 46두, 사슴 39두, 말 7두의 혈청에서 13종 PFCA와 4

종 PFAS를 분석하였다. 조사대상 시료 중에서 60 % 이상 검출빈도를 보인 물질로는 PFHxS, PFOA, PFNA, PFOS, PFDA, PFUnDA이 파악되었다. 축종에 따라 과불화화합물의 노출 수준에는 차이가 관찰되었다. 과불화화합물 총량은 말(1.42 ng/mL) > 소(0.97 ng/mL) > 돼지(0.56 ng/mL) > 사슴(0.50 ng/mL) > 염소(0.42 ng/mL) > 닭(0.36 ng/mL) 순으로 검출되었다. 고노출군(95% 수준)을 비교하였을 때는 돼지 > 소 > 염소 > 사슴 > 말 > 닭 순으로 나타나서, 소, 돼지에서 중앙값과 차이가 큼을 알 수 있다. 연령과 과불화화합물 노출 수준은 전반적으로 비례 했지만, 닭의 경우 산란계가 육계보다 낮았다. 성별과 과불화화합물 노출 수준은 유의성이 없었다.

이 연구에서 파악된 축산동물 혈청 중 과불화화합물 노출 수준은, 식육을 통한 과불화화합물의 인체 노출을 관리하기 위한 기초자료로 활용될 수 있다.

Contents

1. Introduction ····· 1

2. Materials and Methods ····· 3

2.1. Study samples ····· 3

2.2. Chemicals ····· 4

2.3. Sample preparation for PFASs analysis ····· 5

2.4. Analysis ····· 6

2.5. Statistical analysis ····· 7

3. Results and Discussion ····· 8

3.1. Concentrations of PFASs in animals ····· 8

3.2. Factors influencing PFASs concentration in serum ····· 25

3.2.1. Animal ····· 25

3.2.2. Age ····· 27

3.2.3. Sex ····· 33

3.2.4. Environment ····· 37

4. Conclusion ····· 41

5. References ····· 42

Abstract in English ····· 45

List of Tables

Table 1. Characteristics of livestocks ····· 11

Table 2. Concentration of PFASs in livestock serum samples ····· 12

Table 3. Concentration of PFASs in livestock serum samples at other countries ····· 14

Table 4. Pearson correlation coefficient (Log_{10}) between PFASs detection ratio > 60% ····· 24

Table 5. *t* − test results of total PFASs concentrations by sex ····· 34

Table 6. Linear regression results of log-transformed PFASs concentrations by age and sex of livestock ····· 35

Table 7. ANOVA results of PFASs concentration of environment group ····· 38

List of Figures

Figure 1. Bovine serum PFASs concentrations distribution with log-transformed ····· 15

Figure 2. Porcine serum PFASs concentrations distribution with log-transformed ····· 17

Figure 3. Chicken serum PFASs concentrations distribution with log-transformed ····· 19

Figure 4. Goat serum PFASs concentrations distribution with log-transformed ····· 20

Figure 5. Deer serum PFASs concentrations distribution with log-transformed ····· 22

Figure 6. Livestock serum values arranged by increasing concentration of total PFASs ····· 26

Figure 7. Scatter plot and simple linear regression of concentrations of PFASs in bovine serum (y axis) and age (x axis) (n=131) ····· 28

Figure 8. Scatter plot and simple linear regression of concentrations of PFASs in porcine serum (y axis) and age (x axis) (n=181) ····· 29

List of Figures

Figure 9. Scatter plot and simple linear regression of concentrations of PFASs in chicken serum (y axis) and age (x axis) (n=94) 30

Figure 10. Scatter plot and simple linear regression of concentrations of PFASs in deer serum (y axis) and age (x axis) (n=39) 31

Figure 11. Relationship between age of livestock and total serum PFASs 32

Figure 12. Collected sample spots and density of detected PFASs ····· 39

1. Introduction

과불화화합물(PFAS)은 1950년부터 상업적으로 판매된 이후, 옷, 가구, 식품 포장재 등 우리 일상에서 광범위하게 사용되고 있는 화학물질이다(Renner 2001). 강한 탄소-불소 공유결합으로 열과 화학적으로 안정하고 가수분해, 광분해, 생물분해 및 대사분해에 대한 저항성을 가지고 있다(Kissa 2001). 이러한 물리적, 화학적 성질 때문에 과불화화합물(PFAS)은 환경에 매우 폭넓게 존재하고 있고 사람과 동물의 체내에서도 널리 발견된다. 먹이사슬을 통해 상위 포식자에서 생물농축이 보고된다. Perfluorooctanesulfonic acid(PFOS)는 물에서 저서무척추동물로 3배, 최상위 포식자로 5 ~20배 생물농축 현상을 보인다(Kannan et al. 2005a).

또한, 사람과 야생동물의 혈청 및 조직에서 과불화화합물이 검출되고 있다(Senthilkumar 2005). 최근 과불화화합물이 사람의 건강에 심각한 위해(risk)를 줄 수 있다는 연구결과가 보고되고 있다. 동물실험에서 간 손상, 성장장애, 갑상선 및 췌장 기능 저하, 생식 이상 그리고 폐사까지 발생하였다(Seacat et al. 2002; Thibodeaux et al. 2003; Kennedy et al. 2004; Lau et al. 2004). 이러한 위해 때문에 과불화화합물은 세계적으로 공중보건학적 문제가 되었고, 스톡홀름 협약에서 PFOS를 사용제한물질 Annex B 항목에 추가하였다 (Stockholm Convention 2009). 또한, 미국환경보호청(USEPA)의 물 관리국에서는 먹는 물에서 PFOS와 PFOA의 HAL(Health advisory level)을 각각 70 ng/L로 제시하였다(USEPA 2016). 우리나라 환경부에서도 2018년 7월부터 PFOA, PFOS, PFHxS를 먹는 물 수질 감시항목으로 지정하여 관리하고 있지만, 국내·외에서 아직 허용기준이 마련되어 있지 않다.

음식, 음식 포장재, 지표수, 오염된 우물, 상수도에서 과불화화합물이 가장 많이 검출되므로 구강 섭취가 가장 중요한 노출원으로 판단 된다(Tittlemier et al. 2007; Begley et al. 2008; Saito et al. 2004; Lindstrom et al. 2011; Gyllenhammar et al. 2015). 사람들은 주로 식품을 통하여 과불화화합물에 노출되고(Formme et al. 2009), 육류 및 육가공품에서 PFOS, PFOA 검출률이 다른 식품보다 높게 나왔다. 우리나라 축산업은 밀집 사육(인공적인 사육

환경) 시스템으로 축사의 절연제, 사료통, 사료 포장지 등을 통해 과불화화합물에 노출될 가능성이 크다. 즉 여러 노출 경로로 축산 동물에게 전달된 과불화화합물이 사람들의 식탁에 오르게 될 확률이 높다.

최근 “One Health” 패러다임이 전 세계적으로 주목받고 있다. 그 핵심적인 개념은 동물들이 환경으로부터 받는 스트레스 원인체, 먹이의 안전성 정보가 공중보건의 잠재적 위험 정보를 보다 정확하게 제공해 준다는 것이다 (Frazzoli et al. 2015). 따라서 “One Health” 개념은 축산동물에서 과불화화합물 노출 수준을 모니터링함으로써 동물의 오염 정보를 통해 노출 경로와 사람에 초래하는 잠재적 위험에 대한 통찰을 제공할 수 있다는 측면에서 활용성이 있다(Zinsstag et al. 2011).

본 연구는 우리나라 축산동물 혈액(serum)에서 과불화화합물 노출 수준 측정 및 노출 결정요인을 파악하였다. 가설(1)은 축종별 과불화화합물 노출 수준에 차이가 있을 것이다. 가설(2)은 같은 축종이라도 연령(age), 성(sex)에 따라 혈액(serum) 속 과불화화합물 농도에 차이가 있을 것이다. 가설(3)은 환경오염에 따라 혈액(serum) 속 과불화화합물 농도에 차이가 있을 것이다.

이 연구의 결과는 축산식품 섭취를 통한 과불화화합물의 인체 노출을 관리하기 위한 기초자료로 활용될 수 있다.

2. Materials and Methods

2.1. Study samples

2017년 5월~10월 충청남도 지역 7개 도축장(n=434) 및 농장(n=64)에서 축산동물 혈액을 채취하였다. 소(n=131), 돼지(n=181), 닭(n=94), 염소(n=46), 말(n=7), 사슴(n=39)을 시료 채취 순서에 따라 ID Number를 부여하고, 각 개체마다 연령(age), 성(sex), 지역(읍, 면, 동)을 기록하여 혼동이 없도록 하였다. 연령은 달(Month) 단위로 기록하였고, 성은 암컷과 수컷으로 구분하되 소, 돼지의 경우 거세한 개체는 수컷으로 분류하였다. 육계의 경우 암, 수 구분이 어려워 일괄적으로 수컷으로 분류하였다.

혈액은 채취 후 Blood Collection Tube With Serum and Clot Activator에 넣은 다음, 4 ℃에 보관 후 1시간 이내 3000 rpm, 15 min 원심분리 하여 혈청(serum)을 분리하였다. 분석하기 전까지 혈청을 polypropylene cryovials에 넣어 −70 ℃에 보관하였다.

2.2. Chemicals

17종의 과불화화합물 표준물질 : perfluorobutnoic acid(PFBA), Perfluoropentanoic acid(PFPeA), Perfluorohexanoic acid(PFHxA), Perfluoroheptanoic acid(PFHpA), Perfluorooctanoic acid(PFOA), Perfluorononanoic acid(PFNA), Perfluorodecanoic acid(PFDA), Perfluoroundecanoic acid(PFUnDA), Perfluorododecanoic acid(PFDoDA), Perfluorotridecanoic acid(PFTrDA), Pefluoroteteradecanoic acid(PFTeDA), Perfluorohexadecanoic acid(PFHxDA), Perfluorooctadecanoic acid(PFOcDA), Perfluorobutane sulfonate(PFBS), Perfluorohexane sulfonate(PFHxS), Perfluorooctane sulfonate(PFOS), Perfluorodecane sulfonate(PFDS)과 동위원소가 표지된 9종의 내부표준물질(MPFAS) : $^{13}C_4$-labeled PFBA, $^{13}C_2$-labeled PFHxA, $^{13}C_4$-labeled PFOA, $^{13}C_5$-labeled PFNA, $^{13}C_2$-labeled PFDA, $^{13}C_2$-labeled PFUnDA, $^{13}C_2$-labeled PFDoDA, $^{18}O_2$-labeled PFHxS, $^{13}C_4$-labeled PFOS은 Wellington Laboratories Inc.(Guelph, ON, Canada)를 이용하였다. 내부표준물질이 없는 8종 물질은 정량 보정시 PFPeA는 $^{13}C_2$-labeled PFHxA, PFHpA는 $^{13}C_4$-labeled PFOA, PFTrDA, PFTeDA, PFHxDA, PFOcDA는 $^{13}C_2$-labeled PFDoDA, PFBS는 $^{18}O_2$-labeled PFHxS, PFDS는 $^{13}C_4$-labeled PFOS로 대체하여 사용하였다. 시료의 전처리분석에 methyl ter-butyl ether(MTBE)는 J.T.Baker 社, 메탄올(MetOH), 아세토니트릴(ACN)은 Merk社 제품을 사용하였으며, tetrabutylammonium hydrogen sulfate, sodium carbonate 및 sodium bicarbonate는 sigma-Aldrich社(St Louis, MO, USA) 제품을 사용하였다. 실험 용기와 용매들은 PFASs가 검출될 수 있으므로, 전처리 및 분석에 사용되는 모든 제품을 PFASs 검출 여부를 확인하고 사용하였다.

2.3. Sample preparation for PFAS analysis

시료의 전처리는 Guruge et al.(2005a)에서 사용된 이온교환방법(ion-pairing method)을 사용하였다. 30 μl 내부표준물질(0.1 μg/ml)을 300 μl 혈청에 spike 한다. 0.5 M tetrabutylammonium hydrogen sulfate(TBAHS) solution 1 ml와 0.25 M sodium carbornate/sodium bicarbonate buffer(pH 10) 2 ml를 첨가한다. 샘플(sample) 혼합물에 5 ml methyl ter-butyl ether(MTBE)를 넣고 추출(250 rpm, 30 min)한 다음, 원심분리(3,500 rpm, 30 min)한다. 상층액(MTBE) 4 ml를 취하여 다른 PP tube에 옮긴다. 잔여 용액에 5 ml methyl ter-butyl ether(MTBE)를 넣고 위 방법을 2번 더 반복하여 추출한다. 추출물을 질소 농축한 다음 300 μl 메탄올로 재용해 한다. 0.1 μm nylon filter로 필터 후 분석용액으로 사용한다. Quality control sample과 calibration standard는 bovine 혈청 샘플에 표준물질과 내부표준물질을 spike 한 다음 측정하였다.

2.4. Analysis and instrumentation

정확한 분석을 위해 PFC analysis Kit for ACQUITY UPLC(Waters, USA)를 장착하였다. Tubing assembly중 mixer and valve to isolater column을 Stainless-steel 재질로 column to detector와 solvent inlet을 PEEK로 교체하였다.

17종의 과불화화합물을 분리하기 위해서 고성능 액체크로마토그래피(ACQUITY UPLC system, Waters, USA)를 사용하였다. 과불화화합물 분리를 위한 컬럼은 2.1 x 100 mm C18 column(Waters, Cortecs, USA)과 2.1 x 5 mm guard column(Waters, VanGuard pre, USA)으로 수행되었으며, Injection volume 10 μl, flow rate 300 μl/min, 이동상은 0.02 % formic acid와 5 mM ammonium acetate(A)/methanol(B)로 경사용매조성법을 이용하였다: 0.1 min, 30 % methanol → 7 min, 75 % methanol → 10 min, 100 % methanol → 12 min, 30 % methanol → 20 min, 30 % methanol.

PFASs의 정성 및 정량분석을 위해서 텐덤질량분석기(Xevo TQ-S, WATERS, USA)를 사용하였다. ESI 음이온 모드에서 MRM(multiple reaction monitoring) 방식으로 수행되었다. ion source voltage −4.5kV, ESI temperature 400 ℃, curtain gas 25 psi, ionsource gas GS1 40 psi and GS2 60 psi, dwell time 45 msec로 조사대상 과불화화합물을 분석하기 위한 최적의 조건으로 맞추었다.

검출한계(LOD)는 0.02, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 ng/㎖ 농도의 표준물질로 검정곡선을 만든 후, 회귀식의 y절편 표준편차와 기울기의 비에 대한 3.3배 값으로 산출하였다(US EPA 2004). 정확도는 0.05 ng/㎖ (저농도), 0.5 ng/㎖ (중간농도), 1 ng/㎖ (고농도)에서 회수율을 측정하여 정확도를 측정하였다. 정밀도는 3가지 농도 수준의 반복분석(6번) 값의 상대표준편차(RSD) 값으로 평가하였다. 정밀도는 반복분석으로 얻어진 분석값의 통합변이계수(pooled coefficient of variation) 값으로 평가하였다(NIOSH 1995).

2.5 Statistical analysis

축종별 연령(age), 성별(sex), 산업단지로부터 거리 변인에 대한 과불화화합물 노출 수준을 알아보기 위해서 검출빈도, 사분위수 등 기술통계 방법을 사용하였다.

그룹화된 자료에서 과불화화합물의 노출 수준에 영향을 미칠 것이라고 예상한 연령(Aim of fattening, Aim of breeding), 성별(Male, Female), 산업단지로부터 거리(≤5 km, >5 and ≤10 km, >10 km)와 연속형 자료에서 과불화화합물의 노출 수준에 영향을 미칠 것이라고 예상한 가축의 연령(age), 농장이 속한 행정구역(읍, 면, 동)에서의 인구수, 해당 가축 총 사육 두수, 축산농가(소, 돼지, 닭, 염소) 수와 검출된 과불화화합물 물질과의 관계를 파악하기 위해서 spearman correlation analysis를 실시하였다. 분석 대상 가축에서 60% 이상 검출된 물질만 통계분석 하였으며 이 경우 검출한계(LOD) 이하 검출된 경우는 LOD/sqrt(2)로 치환하 통계량 산정에 활용하였다. 소(Bovine)는 PFNA, PFDA, 돼지(Porcine)는 PFOA, 닭(Chicken)은 PFHxS, 염소(Goat)는 PFDA, 사슴(Deer)은 PFHxS, PFOA, PFNA, 말(Equine)은 PFNA, PFDA, PFUnDA를 분석하였다.

통계 프로그램은 IBM SPSS 22.0 for Windows (SPSS Inc., Chicago, IL, USA)를 사용하였다.

3. Results and Discussion

3.1. Concentrations of PFASs in animals

조사대상 축산동물의 특성은 Table 1에 정리되었다. 연령, 성, 환경에 따른 과불화화합물 노출 수준의 차이를 알아보았다(Table 2). 연령의 기준은 사육의 목적으로 고기를 생산하는 비육과 가축을 생산하는 번식으로 구분하였다. 사람에게 비육 가축은 주로 고기를 통하여 노출되고, 번식 가축은 육류 가공품을 통해 노출된다. 가축의 경우 사람과 달리 중성화, 즉 어렸을 때 수컷 또는 암컷의 생식소를 제거해서 고기의 품질을 향상하고 질병을 예방한다. 닭의 경우 고기를 목적으로 하는 육계는 짧은 기간 사육하고(2개월) 출하되기 때문에 암, 수 구분이 어렵다. 따라서 중성화된 가축들은 수컷으로 분류하였다.

환경의 경우 사육장소와 주변 산업 및 농공단지의 거리에 따라 3그룹으로 분류하였다. 사슴과 말의 경우 샘플 수가 적고 연령이 다른 축종보다 높아 앞의 축종들과 다른 변수로 분류하였다. 연령의 기준은 60개월 기준으로 저연령과 고연령을 구분하였고, 환경의 기준은 농장 기준으로 구분하였다.

축산동물 혈청에서 분석한 과불화화합물 농도 범위, 평균 및 검출빈도를 Table 2에 정리하였다. 17 PFASs를 측정하였으며, 11 PFASs가 검출되었다. PFHxS, PFOA, PFNA, PFOS, PFUnDA는 모든 동물 혈청에서 검출되었으며, 돼지, 사슴, 말에서 PFDoDA, PFTrDA가 더 검출되었다.

PFHxS는 돼지 혈청 평균농도는 0.27 ng/mL로 사슴 혈청 평균농도 0.26 ng/mL와 비슷하고 소, 말, 닭 혈청 평균농도보다 각각 2배, 2.5배, 3배 높은 수준으로 관찰되었다(ANOVA with multiple comparison Tukey's test; $p<0.01$). PFHxS가 최고 농도로 검출된 축종은 돼지로, 그 농도는 1.52 ng/mL였다. PFOA는 소, 닭 혈청에서 가장 높은 농도 0.54 ng/mL가 검출되었고, 축종별 평균농도를 비교하였을 때, 돼지(0.63 ng/mL)가 제일 높았으며 그 수준은 소, 닭 말, 사슴, 염소 혈청 평균농도보다 각각 2배, 2.7배, 4배, 6배, 12.6배 높은 것이었다(ANOVA with multiple comparison Tukey's test; $p<0.01$). PFNA

는 소 혈청에서 가장 높은 농도 1.14 mg/mL가 검출되었고, 소 혈청 평균농도가 0.24 ng/mL로 말, 사슴, 염소, 돼지 혈청 평균농도보다 각각 1.8배, 2.4배, 2.7배, 4배 높은 수준으로 관찰되었다(ANOVA with multiple comparison Tukey's test; $p<0.01$). PFOS는 염소 혈청에서 가장 높은 농도 6.68 ng/mL가 검출되었고, 소 혈청 평균농도는 0.75 ng/mL로 염소, 말, 돼지, 사슴 혈청 평균농도보다 각각 1.4배, 2.1배, 3.6배, 4.2배 높은 수준으로 관찰되었다(ANOVA with multiple comparison Tukey's test; $p<0.01$). PFDA는 염소 혈청에서 가장 높은 농도 0.55 ng/mL가 검출되었고, 말 혈청 평균농도가 0.21 ng/mL로 소, 염소, 사슴 혈청 평균농도보다 각각 1.2배, 1.5배, 5.3배 높은 수준으로 관찰되었다(ANOVA with multiple comparison Tukey's test; $p<0.01$). PFUnDA는 돼지 혈청에서 가장 높은 농도 0.66 ng/mL가 검출되었고, 말 혈청 평균농도는 0.26 ng/mL로 돼지, 염소, 소, 사슴 혈청 평균농도보다 각각 3.7배, 3.7배, 6.5배, 6.5배 높은 수준으로 관찰되었다(ANOVA with multiple comparison Tukey's test; $p<0.01$).

동물 혈청 중 과불화화합물(PFASs) 농도를 외국과 비교해 보면 소에서 우리나라와 외국 모두 PFOA, PFNA, PFOS, PFDA가 주로 검출되었다(Table 3). PFOS, PFDA는 우리나라가 외국보다 적게 검출되었고, PFOA, PFNA는 우리나라가 외국보다 많이 검출되었다. PFHxS는 우리나라에서 특히 많이 검출되었다. PFOA와 PFHxS는 Perfluorooctanesulfonyl fluoride(POSF)의 부산물(byproduct) 이다(Calafat et al., 2007b). 따라서 우리나라가 외국보다 POSF를 많이 사용하거나 폐수 처리에 문제가 있음을 추정 할 수 있다. 돼지에서 우리나라는 PFOA가 많이 검출되었고, 일본은 PFOS, PFUnDA가 많이 검출되었다. 닭의 경우 PFOS, PFOA, PFHxS가 전반적으로 많이 검출되었는데, 우리나라는 외국보다 검출농도가 낮았다. 염소에서 우리나라와 일본 모두 다양한 물질이 검출되었다. 우리나라 검출농도는 일본보다 전반적으로 모두 낮았다.

추가적인 분석을 실행하기 위해 각 축산동물에서 검출빈도가 60% 이상인 과불화화합물을(PFHxS, PFOA, PFNA, PFOS, PFDA, PFUnDA) 대상으로 분

포를 살펴보았다(Figures 1 - 5). 히스토그램 분포에서 왜도(skewness)가 심하였다. 각 검출 값에 대해 로그변환(log_{10} transformation)을 실시한 결과 히스토그램 분포에서 정규분포를 이루었다. 로그 변환된 PFASs 검출 값은 상관분석과 회귀분석을 실행하기 위해 사용되었다.

로그 변환된 PFASs 값 중에서 PFNA, PFDA, PFUnDA 농도 값이 통계적으로 상관관계를 가지는 것을 알 수 있다(Table 4). 전형적으로 긴 사슬(long chain)을 가진 PFASs는 반감기가 길어서 짧은 사슬을 가진 PFASs 보다 생체 내 잔류기간이 길다(Andersen et al. 2008; Weaver et al. 2010; Han et al. 2012). 따라서 상대적으로 긴 사슬을 가지고 있는 PFNA, PFDA, PFUnDA가 생체 내 오래 잔류하기 때문에 농도 값의 상관성을 가지는 것을 알 수 있다.

Table 1. Characteristics of livestocks.

Variable	Bovine	Porcine	Chicken	Goat
Total	**131**	**181**	**94**	**46**
Age (month)				
Aim of Fattening	76 (≤37)	140 (≤6)	62 (≤2)	19 (≤15)
Aim of Breeding	55 (>37)	41 (>6)	32 (>2)	27 (>15)
Sex				
Male	32	147	62	33
Female	99	34	32	13
Distance from Industry complex (km)				
≤5	18	65	22	12
>5, ≤10	51	53	12	19
>10	62	63	60	15

Table 2. Concentration of PFAS in livestock serum samples.

Compounds	Serum (unit: ng/mL)											
	Bovine (n=131)				Porcine (n=181)				Chicken (n=94)			
	Range	Mean	Median	DF(%)	Range	Mean	Median	DF(%)	Range	Mean	Median	DF(%)
PFPeA	nd	-	-	0.0	nd	-	-	0.0	nd	-	-	0.0
PFBS	nd	-	-	0.0	nd - 0.08	0.03	0.03	9.4	nd	-	-	0.0
PFHxA	nd	-	-	0.0	nd - 0.03	0.03	0.03	1.7	nd	-	-	0.0
PFHpA	nd	-	-	0.0	nd - 0.53	0.06	0.02	76.8	nd	-	-	0.0
PFHxS	nd - 0.48	0.12	0.10	75.6	nd - 1.52	0.27	0.17	80.1	nd - 1.48	0.09	0.07	93.6
PFOA	0.00 - 0.54	0.29	0.34	100.0	0.00 - 0.49	0.63	0.46	100.0	nd - 0.54	0.23	0.24	98.9
PFNA	nd - 1.14	0.24	0.15	97.7	nd - 0.41	0.06	0.02	90.6	nd - 0.04	0.02	0.01	53.2
PFOS	0.04 - 4.60	0.75	0.40	100.0	nd - 1.68	0.21	0.09	88.4	nd - 0.09	0.03	0.01	45.7
PFDA	nd - 0.07	0.17	0.14	97.7	nd - 0.29	0.05	0.01	58.6	nd - 0.01	0.01	0.01	25.5
PFUnDA	0.00 - 0.22	0.04	0.03	100.0	nd - 0.77	0.07	0.01	98.3	nd - 0.01	0.01	0.01	51.1
PFDS	nd	-	-	0.0	nd	-	-	0.0	nd	-	-	0.0
PFDoDA	nd	-	-	0.0	nd - 0.28	0.08	0.07	8.3	nd	-	-	0.0
PFTrDA	nd	-	-	0.0	nd - 0.08	0.04	0.04	9.4	nd	-	-	0.0
PFTeDA	nd	-	-	0.0	nd	-	-	0.0	nd	-	-	0.0
PFHxDA	nd	-	-	0.0	nd	-	-	0.0	nd	-	-	0.0
PFOcDA	nd	-	-	0.0	nd	-	-	0.0	nd	-	-	0.0
ΣPFAS	0.28 - 5.24	1.37	0.97		0.08 - 6.84	1.03	0.56		0.02 - 1.90	0.33	0.36	

DF(%) : detection frequency; nd : not detected; For calculation, values below the LOD were considered as zero.

Table 2. Continued

Compounds	Serum (unit: ng/mL)											
	Goat (n=46)				Deer (n=39)				Equine (n=7)			
	Range	Mean	Median	DF(%)	Range	Mean	Median	DF(%)	Range	Mean	Median	DF(%)
PFPeA	nd	-	-	0.0	nd	-	-	0.0	nd	-	-	0.0
PFBS	nd	-	-	0.0	nd - 0.04	0.02	0.02	18.0	nd	-	-	0.0
PFHxA	nd	-	-	0.0	nd	-	-	0.0	nd	-	-	0.0
PFHpA	nd	-	-	0.0	nd - 0.02	0.01	0.00	28.2	nd	-	-	0.0
PFHxS	nd - 0.32	0.21	0.25	43.5	nd - 1.42	0.26	0.11	82.1	nd - 0.15	0.11	0.12	71.4
PFOA	nd - 0.27	0.05	0.03	84.8	nd - 0.52	0.10	0.07	97.4	0.01 - 0.36	0.16	0.05	100.0
PFNA	nd - 0.31	0.09	0.03	73.9	nd - 0.42	0.10	0.08	89.7	0.01 - 0.27	0.13	0.15	100.0
PFOS	0.03 - 6.68	0.52	0.20	100.0	nd - 0.70	0.18	0.11	97.4	0.19 - 0.55	0.35	0.37	100.0
PFDA	nd - 0.55	0.14	0.09	91.3	nd - 0.11	0.04	0.04	64.1	0.06 - 0.46	0.21	0.25	100.0
PFUnDA	nd - 0.60	0.07	0.03	93.5	nd - 0.28	0.04	0.01	84.6	0.03 - 0.44	0.26	0.37	100.0
PFDS	nd	-	-	0.0	nd	-	-	0.0	nd	-	-	0.0
PFDoDA	nd	-	-	0.0	nd - 0.03	0.01	0.01	12.8	nd - 0.08	0.06	0.07	42.9
PFTrDA	nd	-	-	0.0	nd - 0.01	0.01	0.01	10.3	nd - 0.00	0.00	0.00	42.9
PFTeDA	nd	-	-	0.0	nd	-	-	0.0	nd	-	-	0.0
PFHxDA	nd	-	-	0.0	nd	-	-	0.0	nd	-	-	0.0
PFOcDA	nd	-	-	0.0	nd	-	-	0.0	nd	-	-	0.0
ΣPFAS	0.06 - 7.63	0.87	0.42		0.08 - 2.14	0.65	0.50		0.04 - 1.88	1.2	1.42	

Table 3. Concentration of PFASs in livestock serum samples reported from other countries.

Species	Location	N	Sex	Age	PFASs concentration (unit: ng/mL)							Reference
					PFOS	PFHxS	PFDoDA	PFUnDA	PFDA	PFNA	PFOA	
Bovine	Japan	5	M	8	1.50	0.01	<0.01	0.02	0.48	0.04	0.01	Guruge et al.(2008)
					(0.66-2.60)	(<0.01-0.02)	(<0.01)	(<0.01-0.05)	(0.02-0.10)	(0.01-0.08)	(<0.05-0.06)	
	Japan	5	F	20	4.40	<0.01	<0.01	0.04	0.10	0.13	<0.05	Guruge et al.(2008)
					(1.30-5.50)	(<0.01)	(<0.01)	(0.02-0.05)	(0.05-0.13)	(0.08-0.18)	(<0.05)	
	Sweden	5	NA	NA	0.11	NA	<LOD	0.01	0.02	0.01	0.02	Robin et al.(2013)
					NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
Porcine	Japan	6	M	7	0.57	0.04	0.06	0.48	0.07	0.12	0.23	Guruge et al.(2008)
					(0.42-0.90)	(0.02-0.05)	(0.05-0.08)	(0.36-0.60)	(0.05-0.10)	(0.10-0.16)	(0.17-0.27)	
Chicken	Japan	7	M	6-7	4.90	0.07	0.03	1.50	0.06	0.22	0.44	Guruge et al.(2008)
					(2.10-8.70)	(0.04-0.08)	(<0.01-0.07)	(0.32-3.10)	(<0.01-0.13)	(0.11-0.37)	(0.09-0.10)	
	Japan	8	F	2.5-18	4.10	0.11	0.03	0.08	<0.01	<0.01	<0.05	Guruge et al.(2008)
					(0.79-8.30)	(0.01-0.41)	(<0.01-0.10)	(<0.01-0.30)	(<0.01)	(<0.01)	(<0.05)	
	China	30	NA	NA	nd	NA	NA	NA	NA	NA	2.86	Wang et al.(2016)
					nd	NA	NA	NA	NA	NA	(nd-13.8)	
Goat	Japan	5	F	12-36	2.40	0.05	0.29	3.00	1.00	1.20	0.13	Guruge et al.(2008)
					(0.99-3.90)	(0.02-0.10)	(0.03-1.10)	(0.19-11.00)	(0.04-4.20)	(<0.01-5.80)	(0.05-0.31)	
Equine	Japan	10	M	24-108	0.60	0.02	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	Guruge et al.(2008)
					(0.29-0.87)	(0.01-0.04)	(0.02-0.06)	(<0.01)	(<0.01)	(<0.01)	(<0.05)	

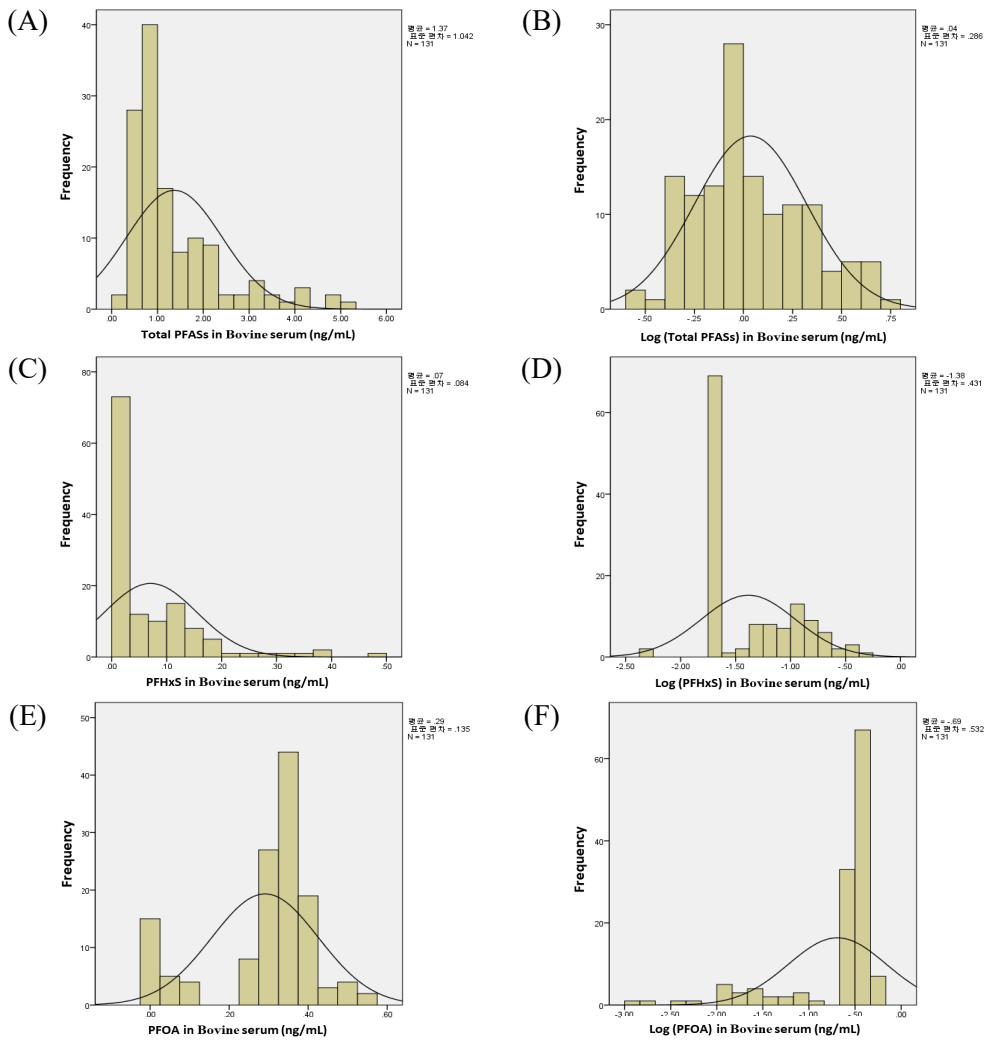

Figure 1. Bovine serum PFASs concentrations distribution with log-transformed. Six PFASs with detection ratio > 60% and ΣPFASs were distributed. (A) Total PFASs, (B) Log_{10}Total PFASs, (C) PFHxS, (D) Log_{10}PFHxS, (E) PFOA, (F) Log_{10}PFOA, (G) PFNA, (H) Log_{10}PFNA, (I) PFOS, (J) Log_{10}PFOS, (K) PFDA, (L) Log_{10}PFDA, (E) PFUnDA, (F) Log_{10}PFUnDA.

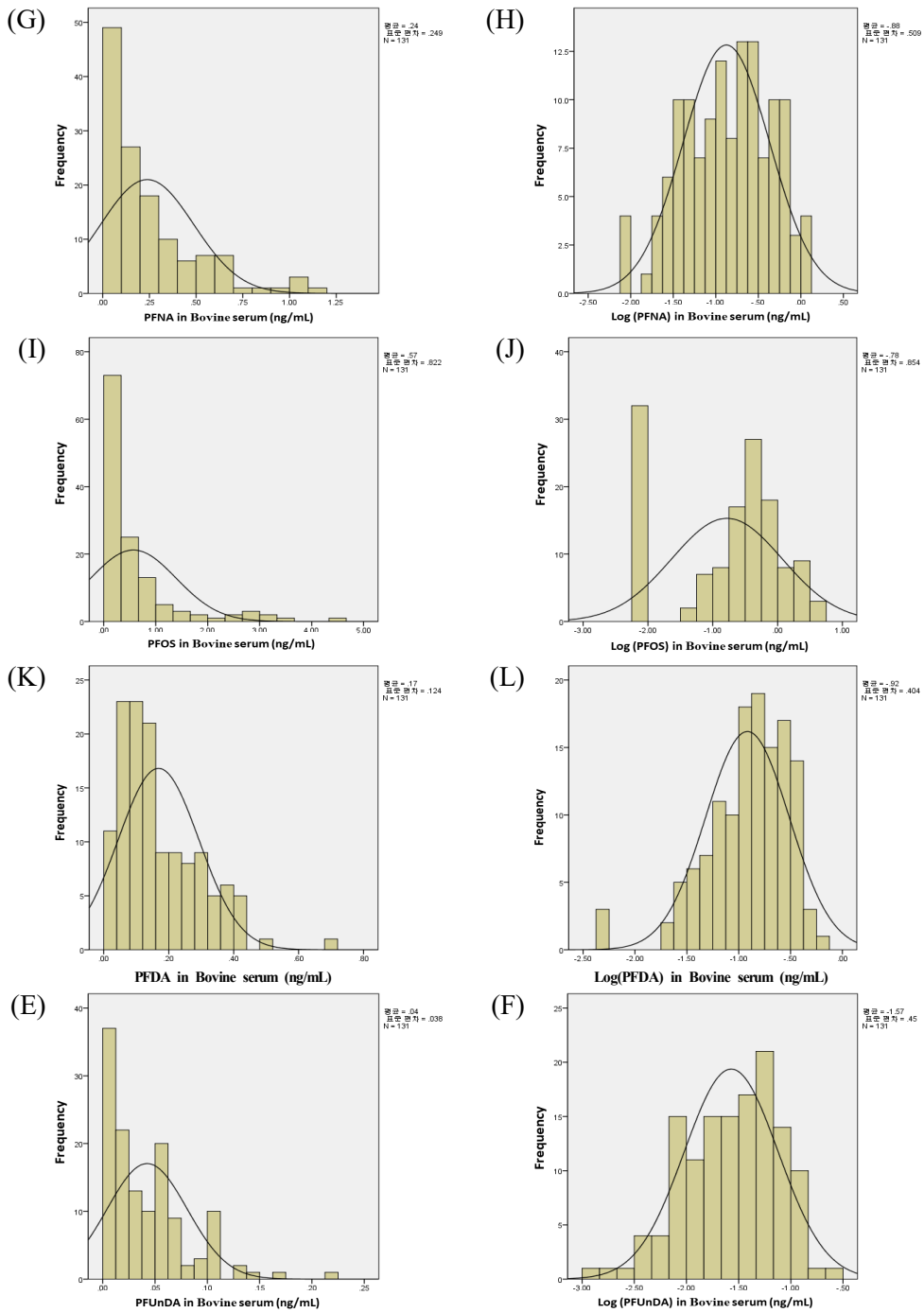

Figure 1. Continued.

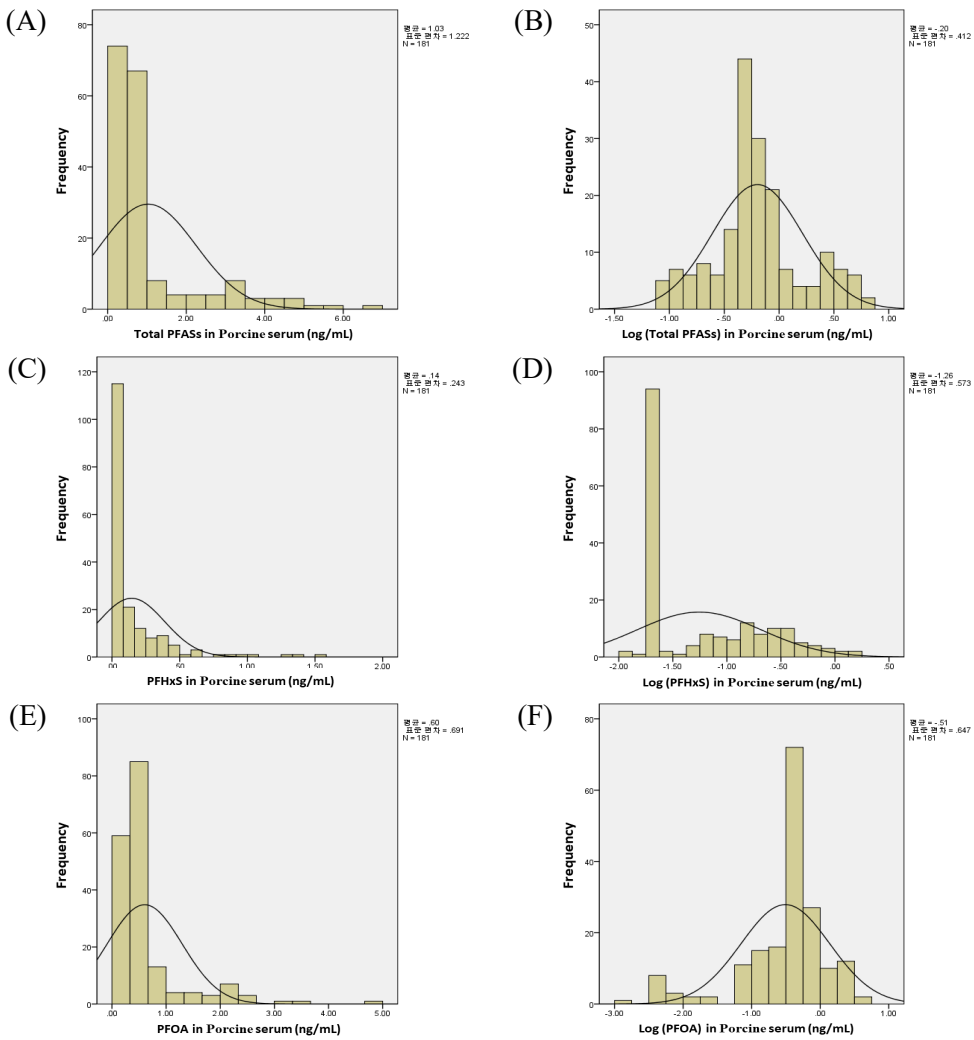

Figure 2. Porcine serum PFASs concentrations distribution with log-transformed. Five PFASs with detection ratio > 60% and ΣPFASs were distributed. (A) Total PFASs, (B) Log_{10}Total PFASs, (C) PFHxS, (D) Log_{10}PFHxS, (E) PFOA, (F) Log_{10}PFOA, (G) PFNA, (H) Log_{10}PFNA, (I) PFOS, (J) Log_{10}PFOS, (K) PFUnDA, (L) Log_{10}PFUnDA.

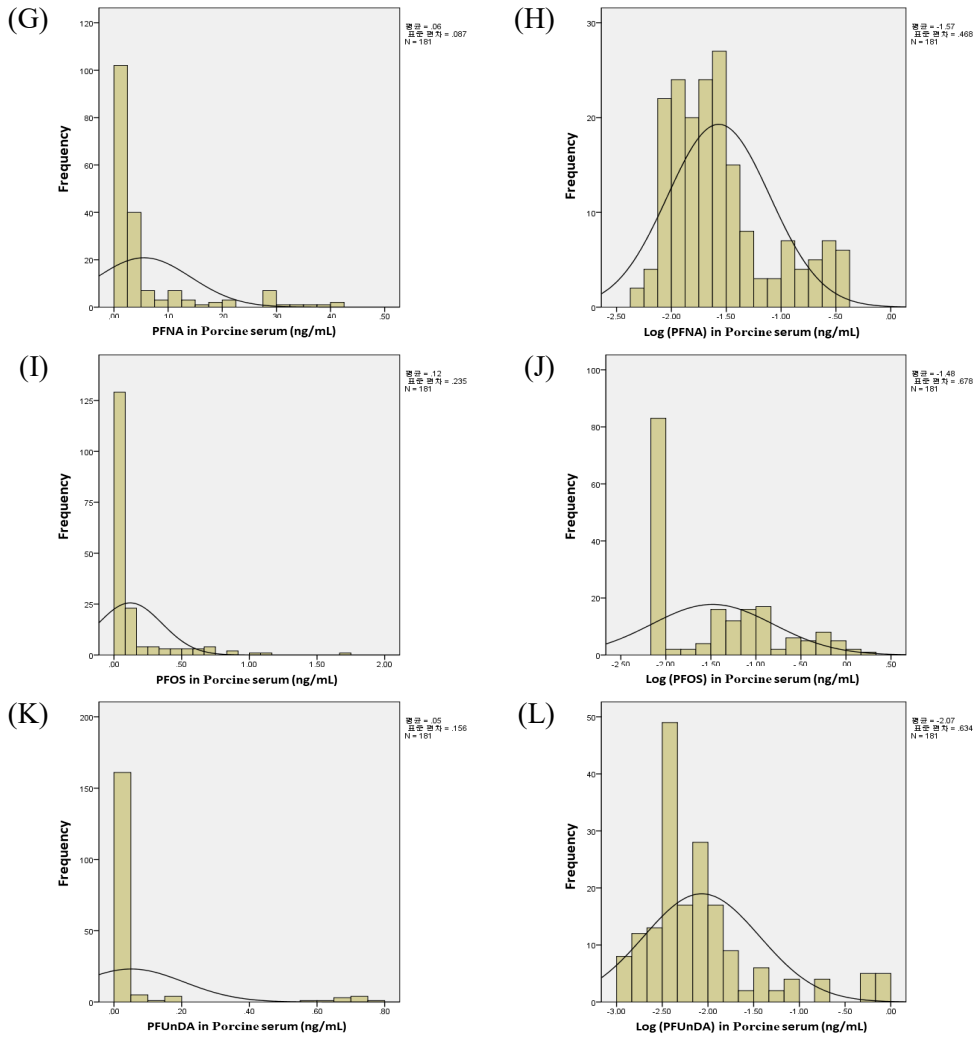

Figure 2. Continued.

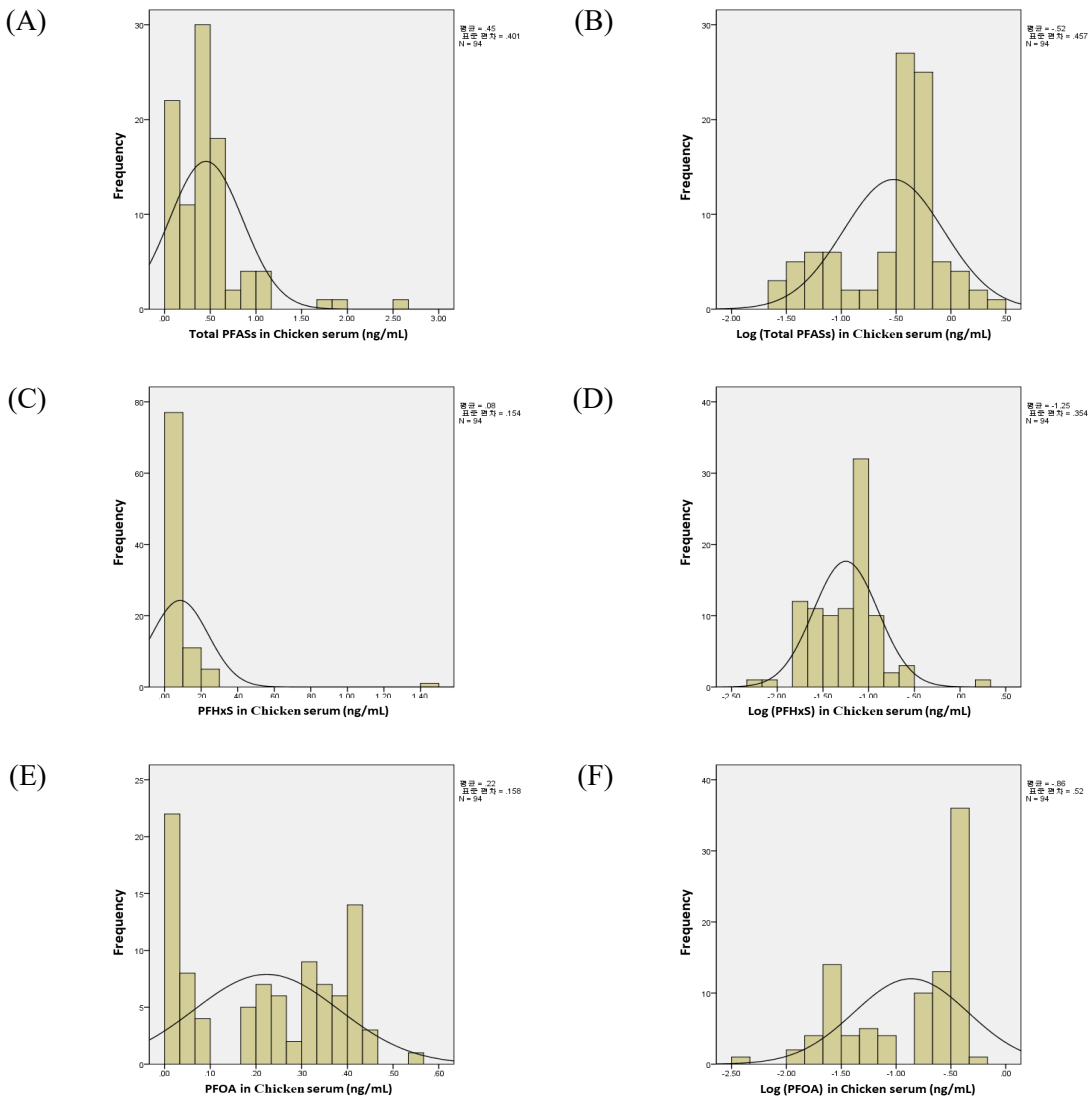

Figure 3. Chicken serum PFASs concentrations distribution with log-transformed. Two PFASs with detection ratio > 60% and ΣPFASs were distributed. (A) Total PFASs, (B) Log_{10}Total PFASs, (C) PFHxS, (D) Log_{10}PFHxS, (E) PFOA, (F) Log_{10}PFOA.

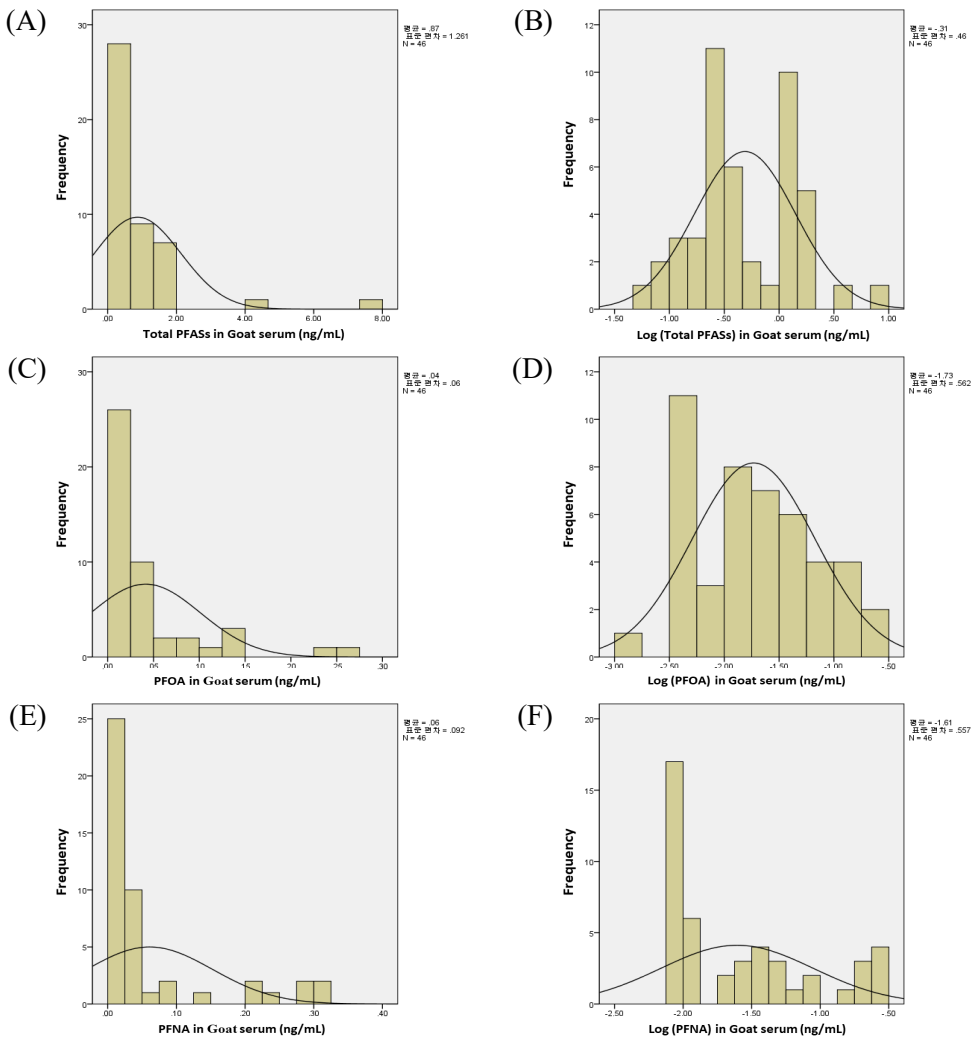

Figure 4. Goat serum PFASs concentrations distribution with log-transformed. Five PFASs with detection ratio > 60% and ΣPFASs were distributed.

(A) Total PFASs, (B) Log_{10}Total PFASs, (C) PFOA, (D) Log_{10}PFOA, (E) PFNA, (F) Log_{10}PFNA, (G) PFOS, (H) Log_{10}PFOS, (I) PFDA (J) Log_{10}PFDA, (K) PFUnDA, (L) Log_{10}PFUnDA.

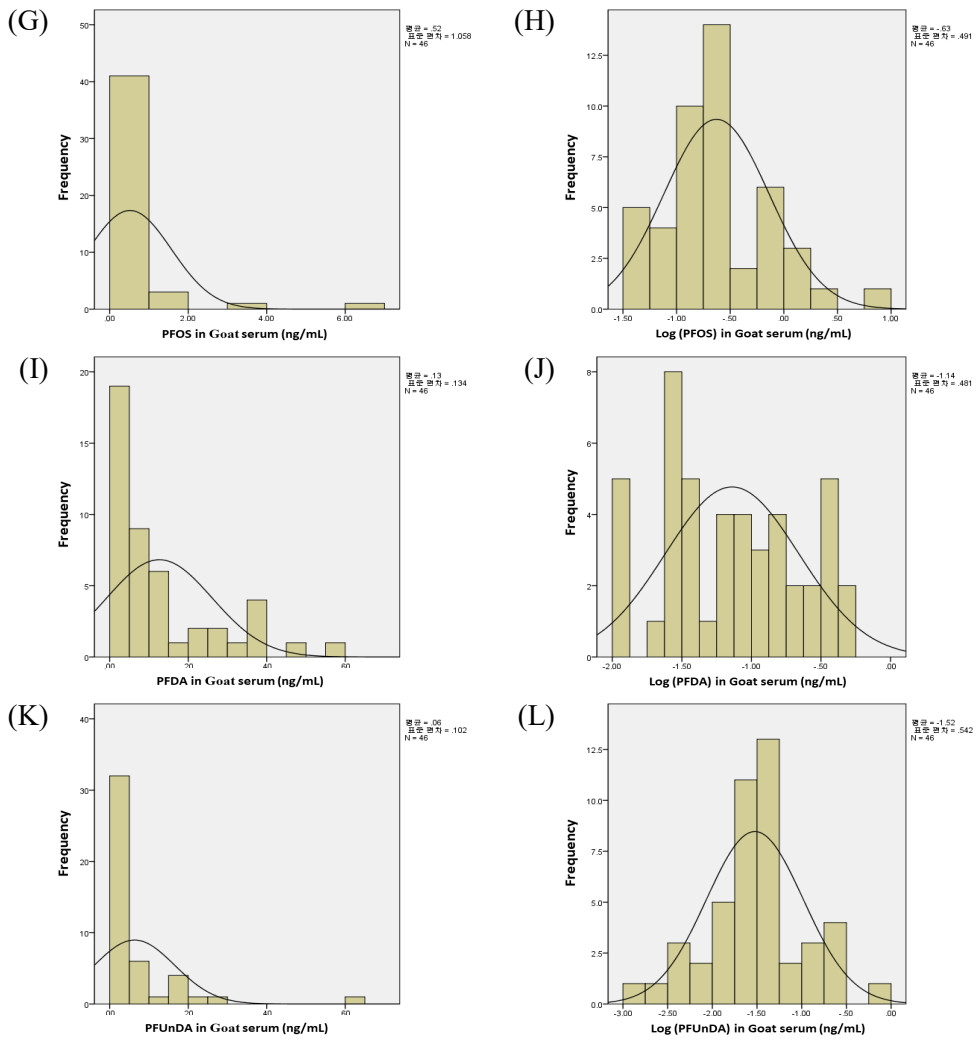

Figure 4. Continued.

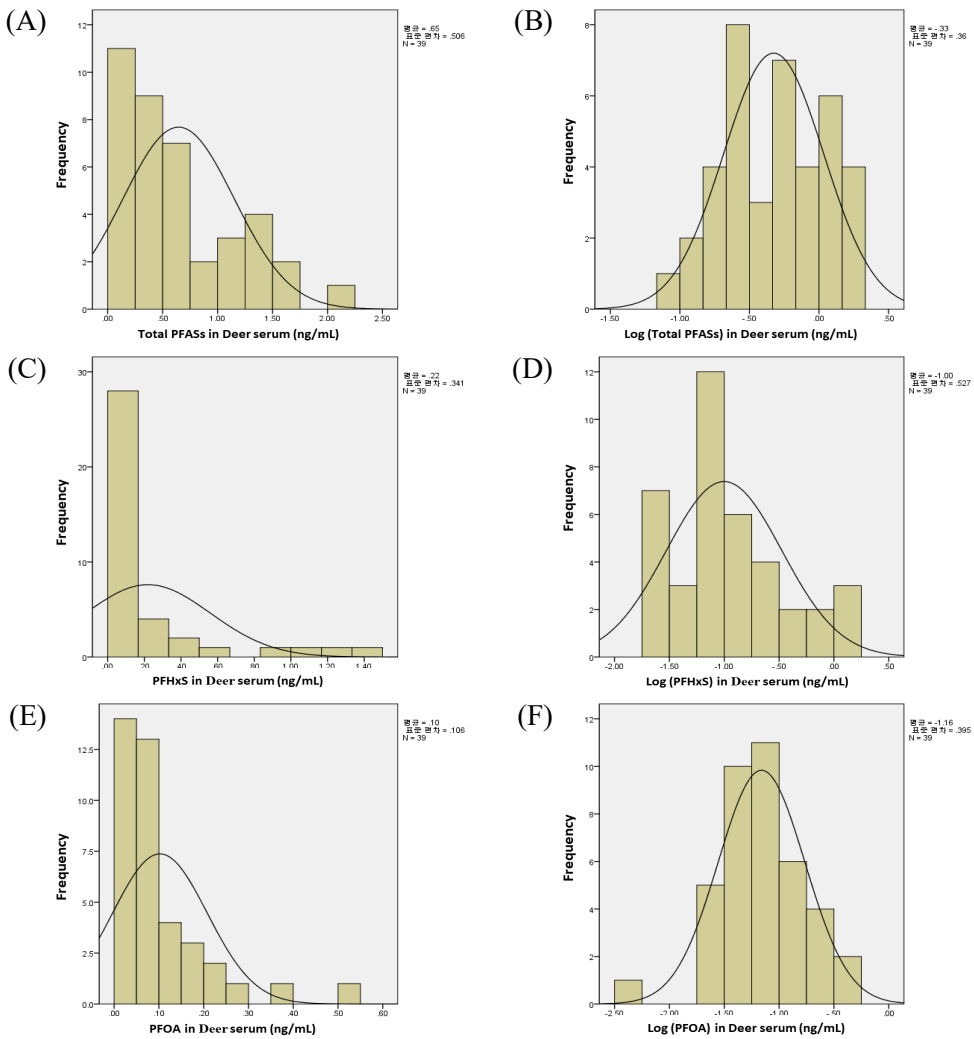

Figure 5. Deer serum PFASs concentrations distribution with log-transformed. Five PFASs with detection ratio > 60% and ΣPFASs were distributed.

(A) Total PFASs, (B) Log_{10}Total PFASs, (C) PFHxS, (D) Log_{10}PFHxS, (E) PFOA, (F) Log_{10}PFOA, (G) PFNA, (H) Log_{10}PFNA, (I) PFOS, (J) Log_{10}PFOS, (K) PFUnDA, (L) Log_{10}PFUnDA.

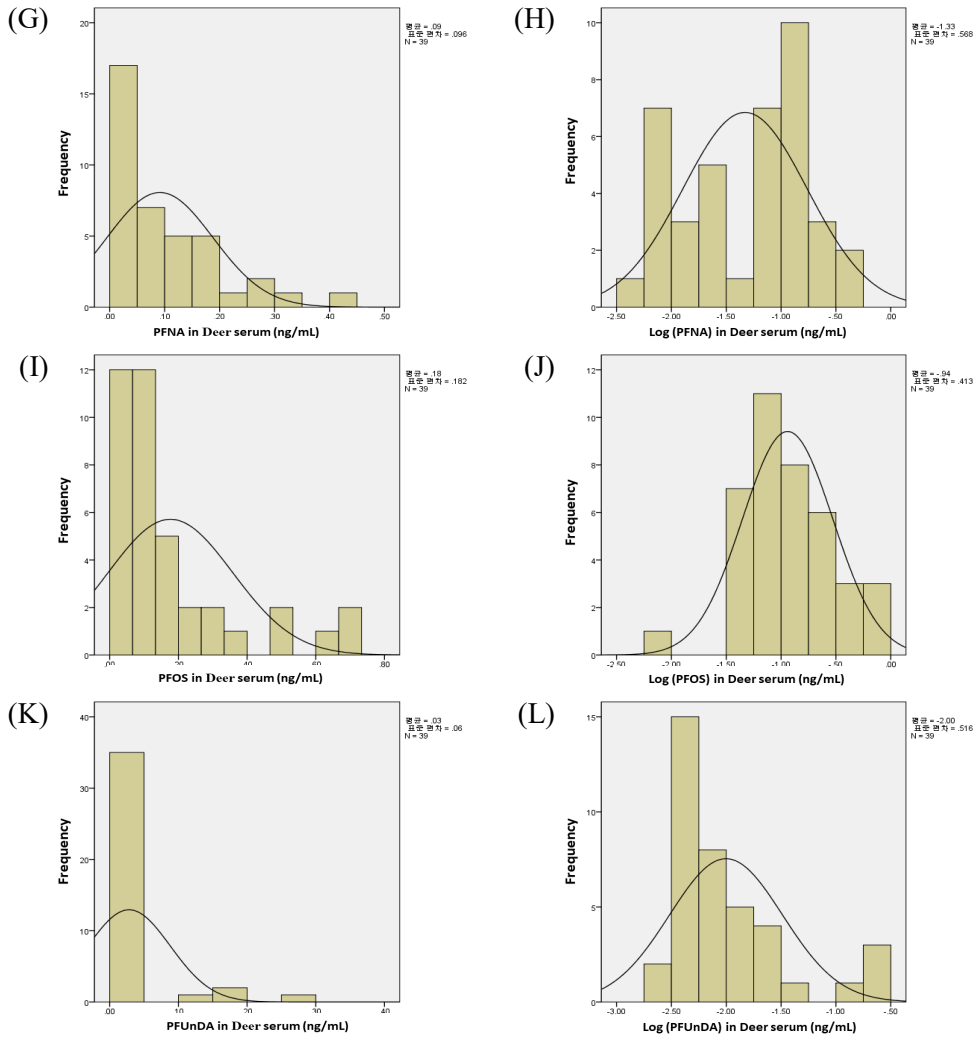

Figure 5. Continued.

Table 4. Pearson correlation coefficients (Log_{10}) between PFASs detection ratio > 60%.

Variable	Bovine (n=131)						Porcine (n=181)					Chicken (n=94)		Goat (n=46)					Deer (n=39)				
	PFHxS	PFOA	PFNA	PFOS	PFDA	PFUnDA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFOS	PFUnDA	PFHxS	PFOA	PFOA	PFNA	PFOS	PFDA	PFUnDA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFOS	PFUnDA
PFHxS	1	-	**0.51****	**0.43****	**0.37****	**0.33****	1	**0.30****	**0.33****	**0.36****	**0.25****	1	**0.47****	-	-	-	-	-	1	**0.36***	0.23	0.06	-0.06
PFOA		1	0.05	**-0.30****	0.00	0.43		1	0.10	-0.04	**0.17***		1	1	**0.55****	0.15	0.23	**0.44****		1	-0.15	0.28	0.18
PFNA			1	0.21*	**0.66****	**0.64****			1	**0.79****	**0.72****				1	**0.38****	**0.65****	**0.71****			1	**0.48****	**0.54****
PFOS				1	**0.30****	**0.25****				1	**0.68****					1	**0.47****	**0.56****				1	**0.76****
PFDA					1	**0.69****					**-**						1	**0.88****					**-**
PFUnDA						1					1							1					1

$^{*}p<0.05$, $^{**}p<0.01$.

3.2. Factors influencing PFASs concnetration in serum

3.2.1 Animal

소 혈청에서 PFASs 검출 값은 범위 0.28 – 5.24 ng/mL, 중앙값 0.42 ng/mL로 관찰되었다. 돼지 혈청에서 PFASs 검출 값은 범위 0.08 – 6.84 ng/mL, 중앙값 0.56 ng/mL이었다. 닭 혈청에서 PFASs 검출 값은 범위 0.02 – 1.90 ng/mL, 중앙값 0.36 ng/mL이었으며, 염소 혈청에서 PFASs 검출 값은 범위 0.06 – 7.63 ng/mL, 중앙값 0.42 ng/mL이었다. 사슴 혈청에서 PFASs 검출 값은 범위 0.08 – 2.14 ng/mL, 중앙값 0.50 ng/mL이었고 말 혈청에서 PFASs 검출 값은 범위 0.04 – 1.88 ng/mL, 중앙값 1.42 ng/mL이었다.

PFASs 총량 그래프에서 95% 검출 수준을 보았을 때 소, 돼지에서 중앙값과 큰 차이를 보였으며, 그래프 모양이 비슷하였다(Figure 6). 이것은 소, 돼지의 집단 참고치(reference value)가 비슷하다는 것을 의미한다. 즉 소, 돼지의 혈청 시료가, 과불화화합물의 오염원이나 경로가 유사한 환경에서 채취되었거나, 생체 내 비슷한 PFASs 대사경로를 가진다는 것을 추론할 수 있다. 닭, 염소 또한 95% 검출 수준과 그래프 모양을 보았을 때 비슷한 집단 참고치를 가지는 것을 알 수 있다.

과불화화합물의 종류를 비교해 보면 축종에 따라 검출되는 과불화화합물의 종류 및 농도가 다르다. 축종에 따라 생체 내에서 과불화화합물의 대사와 반감기가 다르기 때문으로 생각된다(Han et al. 2012).

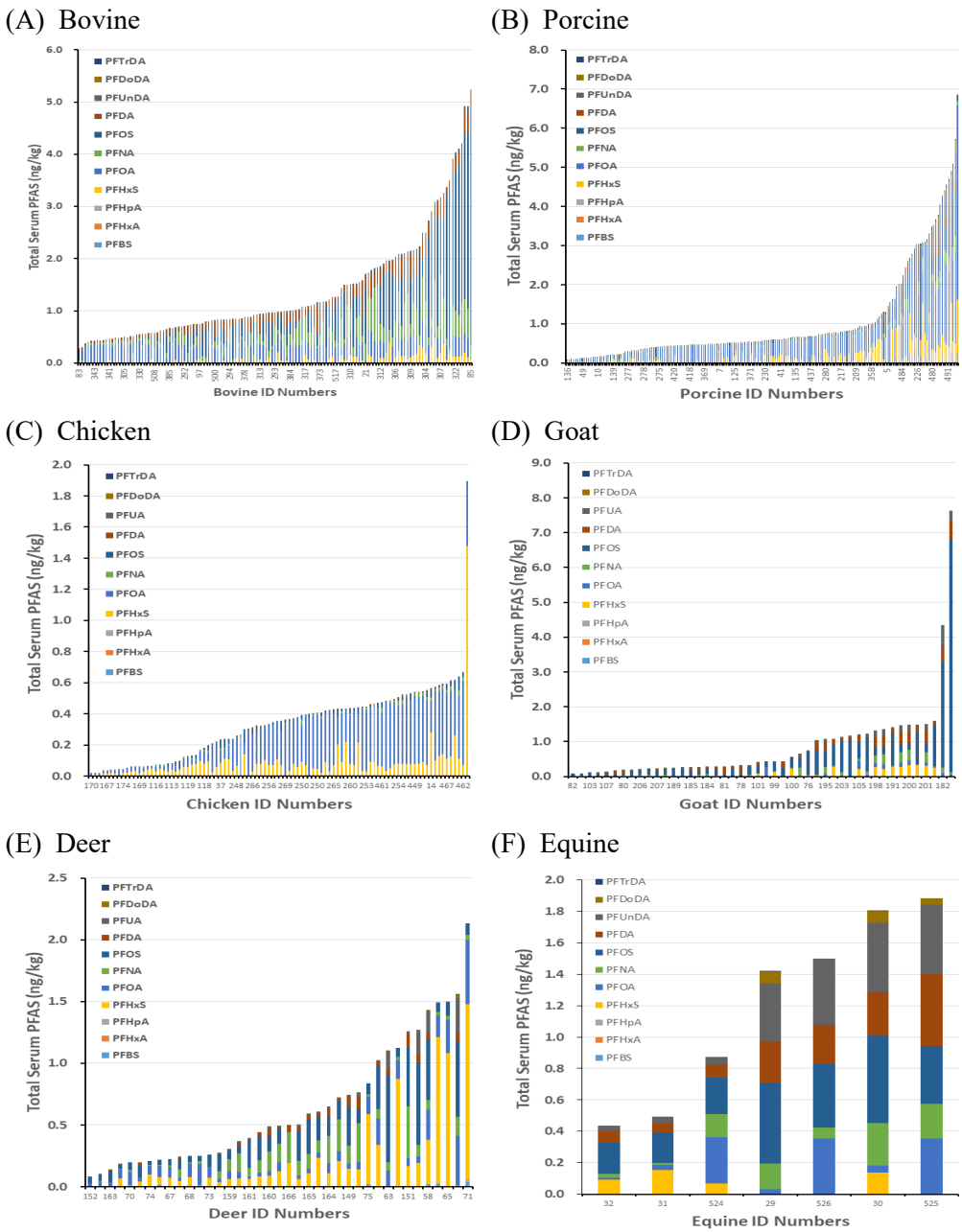

Figure 6. Livestock serum values arranged by increasing concentration of total PFASs.

3.2.2 Age

축산동물 연령이 동물 혈청에서 PFASs 검출 값에 미치는 영향을 검증하기 위해 단순회귀분석을 실시하였다(Figures 7 – 10). 그 결과 소 연령과 PFASs 검출농도의 회귀모형은 Total PFASs (R^2=0.096, p<0.001), PFOA (R^2=0.056, p=0.006), PFNA (R^2=0.057, p=0.006), PFOS (R^2=0.113, p<0.001), PFDA (R^2=0.153, p<0.001), PFUnDA (R^2=0.047, p=0.012)에서 통계적으로 유의하게 나타났다. 돼지 연령과 PFASs 검출농도의 회귀모형은 PFOA (R^2=0.334, p<0.001), PFNA (R^2=0.071, p<0.001), PFOS (R^2=0.162, p<0.001)에서 통계적으로 유의하게 나타났다. 닭 연령과 PFASs 검출농도의 회귀모형은 Total PFASs (R^2=0.233, p<0.001), PFHxS (R^2=0.078, p=0.006), PFOA (R^2=0.078, p=0.006)에서 통계적으로 유의하게 나타났다. 사슴 연령과 검출농도의 회귀모형은 PFOA (R^2=0.139, p=0.019)에서 통계적으로 유의하게 나타났다.

소, 닭에서 Total PFASs와 연령이 통계적으로 유의하게 나타났다. 소는 연령이 증가할수록 Total PFASs 검출농도가 증가하는 분포를 보였으나, 닭은 연령이 증가할수록 Total PFASs 검출농도가 감소하는 분포를 보였다. 사람의 경우 PFOA, PFOS, PFHxS에서 연령과 PFASs의 농도가 유의한 관계를 보인다(Emmett 2006a; Steenland 2009a; Calafat 2007b). 하지만 PFOA, PFHxS의 농도가 연령과 유의한 관계가 없다는 연구도 있다(Kannan, 2004; Kato 2009). 동물에서 PFASs는 전반적으로 연령이 증가하면 검출농도가 증가하는 분포를 보였으나, PFHxS와 PFOA는 연령이 증가할수록 검출농도가 감소하는 분포를 보였다. 따라서 PFHxS, PFOA의 경우 연령과 농도와의 관계가 불명확하다.

Figure 11에서 PFASs-age 분포도를 살펴보면 그래프가 종(bell)모양을 가지는 것을 알 수 있다. 각 동물에서 비육과 번식의 경계가 가장 높은 농도로 분포하고 있다. 즉, 비육 동물과 번식 동물의 분포가 서로 다르게 나타난다. 비육 동물과 번식 동물은 먹이 등 사양 관리가 다르게 진행된다. 따라서 축산동물에서 연령에 따른 PFASs 농도 분포는 추가적인 조사가 더 필요하다.

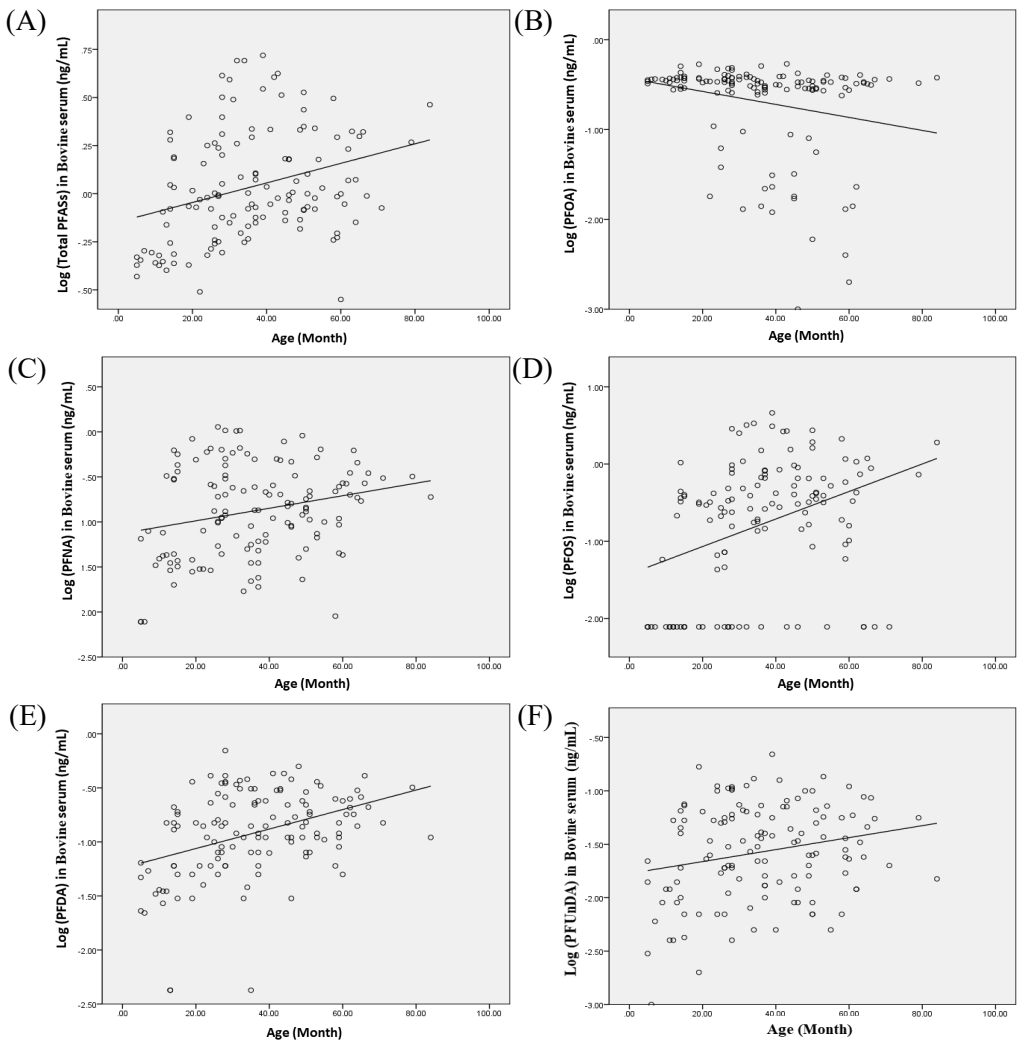

Figure 7. Scatter plot and simple linear regression of concentrations of PFASs in bovine serum (y axis) and age (x axis) (n=131).

Five PFASs with detection ratio > 60%, significant linear relationship ($p<0.05$) and ΣPFASs were plotted.

(A) $y = 0.005x - 0.147$, $r=0.31$, $p<0.001$, (B) $y = -0.007x - 0.431$, $r=0.24$, $p=0.006$

(C) $y = 0.007x - 1.127$, $r=0.24$, $p=0.006$, (D) $y = 0.018x - 1.425$, $r=0.37$, $p<0.001$

(E) $y = 0.009x - 1.241$, $r=0.39$, $p<0.001$, (F) $y = 0.006x - 1.774$, $r=0.22$, $P=0.012$.

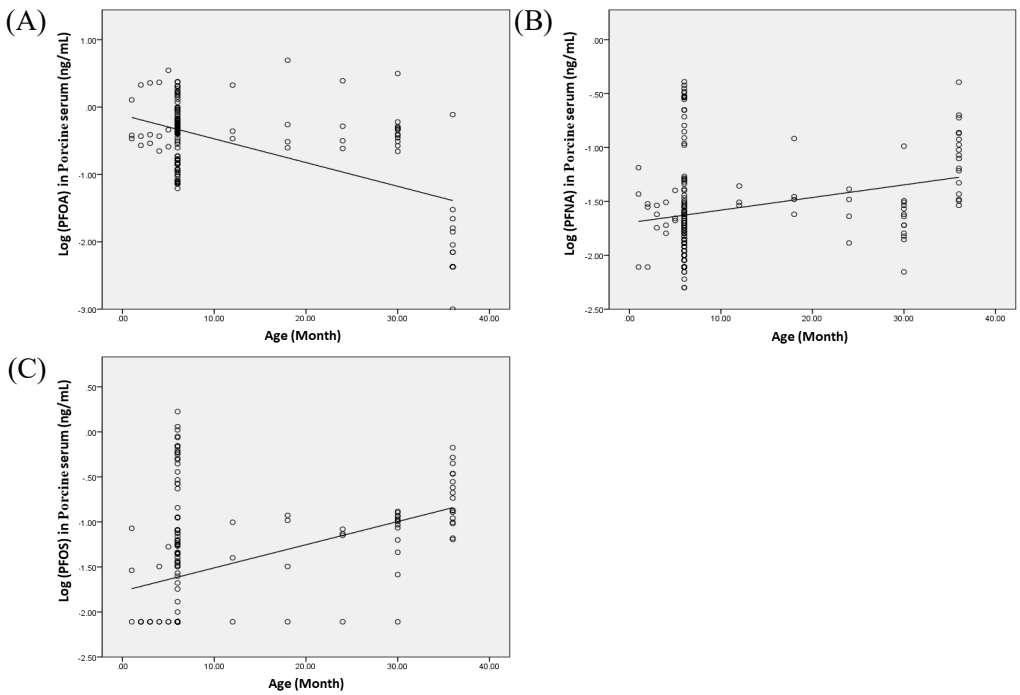

Figure 8. Scatter plot and simple linear regression of concentrations of PFASs in porcine serum (y axis) and age (x axis) (n=181). Three PFASs with detection ratio > 60% and significant linear relationship ($p<0.05$) were plotted. (A) $y = -0.035x - 0.119$, $r=0.58$, $p<0.001$, (B) $y = 0.012x - 1.698$, $r=0.27$, $p<0.001$, (C) $y = 0.026x - 1.767$, $r=0.40$, $p<0.001$.

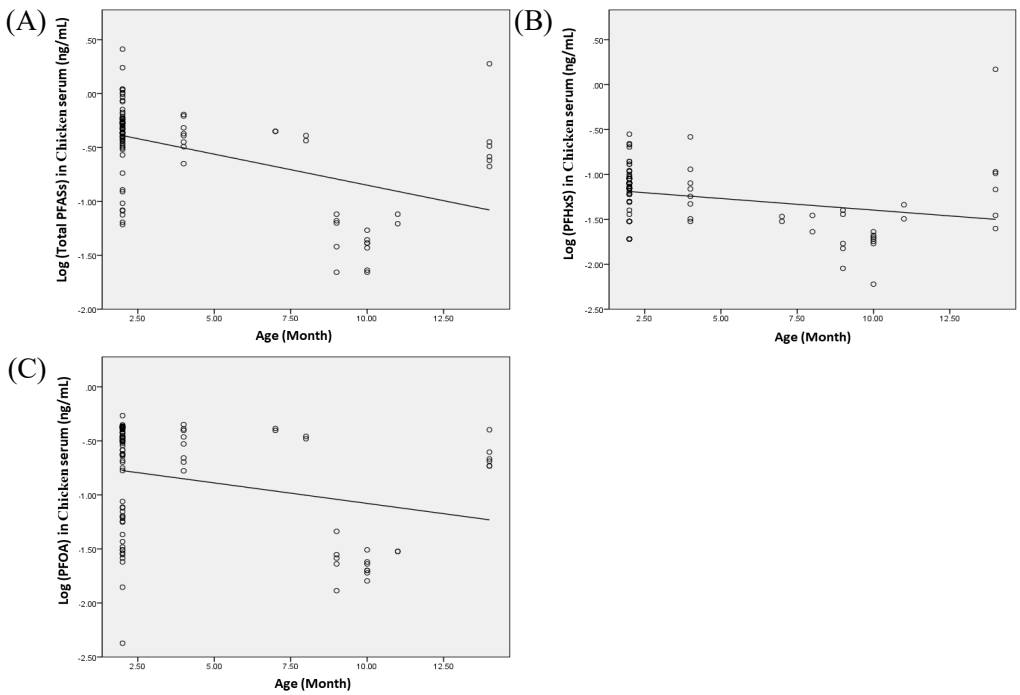

Figure 9. Scatter plot and simple linear regression of concentrations of PFASs in chicken serum (y axis) and age (x axis) (n=94). Three PFASs with detection ratio > 60% and significant linear relationship ($p<0.05$) were plotted. (A) $y = -0.58x - 0.274$, $r=0.48$, $p<0.001$, (B) $-0.026x - 1.139$, $r=0.28$, $p=0.006$, (C) $y = -0.38x - 0.699$, $r=0.28$, $p=0.006$.

(A)

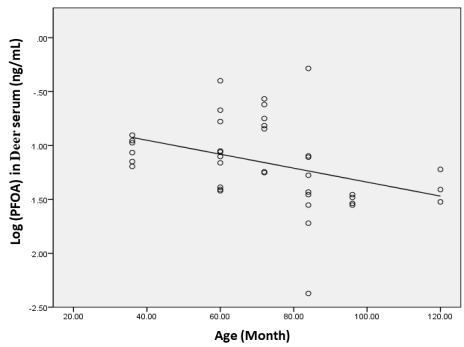

Figure 10. Scatter plot and simple linear regression of concentrations of PFASs in deer serum (y axis) and age (x axis) (n=94). One PFAS with detection ratio > 60% and significant linear relationship ($p<0.05$) were plotted. (A) $y = -0.006x - 0.692$, $r=0.37$, $p=0.019$.

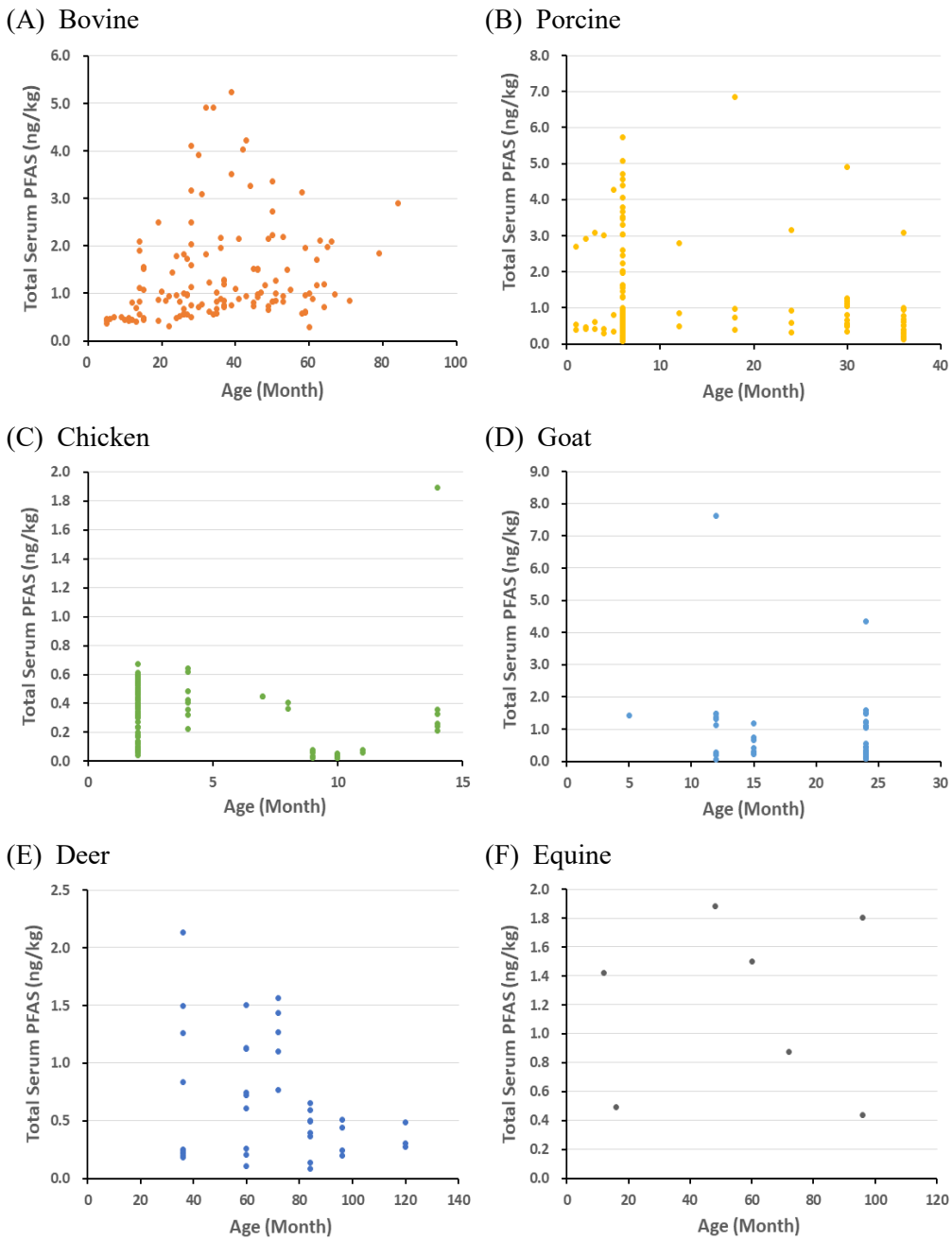

Figure 11. Relationship between age of livestock and total serum PFASs.

3.2.3 Sex

축산동물 성별에 따라 동물 혈청에서 PFASs 검출 값에 미치는 영향을 검증하기 위해 독립표본 t-검정을 실시하였다(Table 5). 그 결과 소, 닭의 경우 PFASs 검출 값이 성별에 따라 유의한 차이를 보였다. 소(t=-4.895, p<.001)는 수컷(M=.649)이 암컷(F=1.004)보다 낮았고, 닭(t=3.078, p=.003)은 수컷(M=.541)이 암컷(F=.284)보다 높은 것으로 나타났다. 반면에 돼지, 염소, 사슴은 성별에 따라 유의한 차이를 보이지 않았다.

사람의 경우 혈청에서 여성보다 남성이 높은 PFOA 농도를 가진다(Olsen 2007). 이유는 식습관, 생활방식, 월경, 수유 등으로 추정하고 있다. 남성과 다른 식습관, 생활방식으로 PFASs 노출 수준이 다르고, 월경과 수유를 통해 신체 외부로 배출한다.

닭의 경우 산란을 통해 PFASs를 배출하기 때문에 암컷이 수컷보다 낮은 검출농도를 보인다. Guruge et al.(2008)에서 암컷이 수컷보다 PFOA 농도가 현저히 낮은 경우와 최근 달걀에서 PFASs 검출이 보고되고 있기 때문이다. 독립표본 t-검정에서 성별이 소, 닭 혈청 내 PFASs 농도와 유의한 관계가 확인되었지만, 단순회귀분석에서 각 PFASs의 R^2 값은 매우 낮다. 하지만 연령, 성별을 포함한 다중회귀분석에서 성별이 연령의 단순회귀분석 모델을 보완하여 설명력을 높이는 것을 알 수 있다(Table 6).

Table 5. *t*-test results of total PFASs concentrations by sex.

Variable		N	Mean	Standard Deviation	*t*	*p*
Bovine	Male	32	0.649	0.292	-4.859***	0.000
	Female	99	1.600	1.092		
Porcine	Male	147	1.004	1.157	-0.598	0.247
	Female	34	1.143	1.488		
Chicken	Male	62	0.541	0.400	3.078**	0.003
	Female	32	0.284	0.350		
Goat	Male	33	0.975	1.437	0.887	0.380
	Female	13	0.608	0.590		
Deer	Male	34	0.634	0.528	-0.350	0.728
	Female	5	0.720	0.360		

**p<0.01, ***p<0.001.

Table 6. Linear regression results of log-transformed PFASs concentrations by age and sex of livestock

Variable		Bovine (n=131)				Porcine (n=181)				Chicken (n=94)			
		Age	Sex	Age & Sex		Age	Sex	Age & Sex		Age	Sex	Age & Sex	
				Age	Sex			Age	Sex			Age	Sex
Log(Total PFASs)	R^2	0.10***	0.26***	0.26***		0.00	0.00	0.01		0.23***	0.22***	0.24***	
	β	0.31	-0.51	0.01	-0.51	0.00	-0.03	-0.01	-0.12	-0.06	0.45	-0.04	0.19
	P-value	0.00	0.00	0.95	0.00	0.65	0.70	0.28	0.29	0.00	0.00	0.08	0.26
Log(PFHxS)	R^2	0.01	0.07***	0.07*		0.02	0.06***	0.06**		0.08*	0.11***	0.11**	
	β	0.00	-0.26	0.00	-0.30	0.01	-0.35	0.00	-0.41	-0.04	0.25	0.00	0.26
	P-value	0.24	0.00	0.46	0.01	0.05	0.00	0.57	0.01	0.01	0.00	0.92	0.07
Log(PFOA)	R^2	0.06*	0.04*	0.06*		0.33***	0.21***	0.34***		0.08*	0.05*	0.08*	
	β	-0.01	0.25	-0.01	0.11	-0.04	0.76	-0.32	0.14	-0.04	0.23	-0.05	-0.10
	P-value	0.01	0.02	0.09	0.39	0.00	0.00	0.00	0.35	0.01	0.04	0.07	0.64
Log(PFNA)	R^2	0.06*	0.21***	0.22***		0.07***	0.08***	0.09***		-	-	-	
	β	0.01	-0.55	0.00	-0.59	0.01	-0.33	0.01	-0.21	-	-	-	-
	P-value	0.01	0.00	0.56	0.00	0.00	0.00	0.20	0.09	-	-	-	-
Log(PFOS)	R^2	0.13***	0.21***	0.22***		0.16***	0.09***	0.16***		-	-	-	
	β	0.02	-0.91	0.01	-0.74	0.03	-0.52	0.03	-0.02	-	-	-	-
	P-value	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.93	-	-	-	-
Log(PFDA)	R^2	0.15***	0.29***	0.29***		-	-	-		-	-	-	
	β	0.01	-0.50	0.00	-0.44	-	-	-	-	-	-	-	-
	P-value	0.00	0.00	0.00	0.24	-	-	-	-	-	-	-	-
Log(PFUnDA)	R^2	0.05*	0.28***	0.29***		0.00	0.00	0.00		-	-	-	
	β	0.01	-0.55	0.00	-0.64	0.00	0.04	0.00	0.11	-	-	-	-
	P-value	0.01	0.00	0.11	0.00	0.93	0.73	0.61	0.54	-	-	-	-

*p<0.05, **p<0.01, ***p<0.001.

Table 6. Continued

Variable		Goat (n=46)				Deer (n=39)				Equine (n=7)			
		Age	Sex	Age & Sex		Age	Sex	Age & Sex		Age	Sex	Age & Sex	
				Age	Sex			Age	Sex			Age	Sex
	R^2	0.04	0.04	0.05		0.00	0.02	0.20		0.00	0.16	0.22	
Log(Total PFASs)	β	-0.02	0.19	-0.01	0.13	0.00	-0.15	0.00	-0.15	0.00	0.28	0.00	0.38
	P-value	0.21	0.21	0.48	0.47	0.79	0.39	0.98	0.42	0.96	0.38	0.60	0.35
	R^2	-	-	-		0.00	0.02	0.02		0.13	0.21	0.23	
Log(PFHxS)	β	-	-	-	-	0.00	-0.21	0.00	-0.24	0.00	0.50	0.00	0.41
	P-value	-	-	-	-	0.88	0.41	0.69	0.37	0.42	0.30	0.74	0.51
	R^2	0.01	0.00	0.01		0.14*	0.01	0.17*		0.00	0.03	0.04	
Log(PFOA)	β	0.01	-0.03	0.01	0.02	-0.01	0.08	-0.01	0.23	0.00	-0.29	0.00	-0.35
	P-value	0.49	0.87	0.19	0.83	0.02	0.68	0.01	0.23	0.98	0.70	0.90	0.72
	R^2	0.05	0.00	0.05		0.08	0.06	0.19*		0.04	0.19	0.19	
Log(PFNA)	β	-0.02	0.07	-0.03	-0.09	0.01	-0.40	0.01	-0.59	0.00	0.59	0.00	0.60
	P-value	0.14	0.70	0.14	0.67	0.09	0.14	0.02	0.03	0.66	0.33	0.98	0.44
	R^2	0.02	0.07	0.07		0.00	0.07	0.07		0.00	0.28	0.40	
Log(PFOS)	β	-0.01	0.28	0.00	0.26	0.00	-0.31	0.00	-0.33	0.00	0.27	0.00	0.37
	P-value	0.30	0.09	0.84	0.17	0.83	0.12	0.81	0.12	0.94	0.22	0.42	0.18
	R^2	0.02	0.03	0.03		-	-	-		0.01	0.09	0.15	
Log(PFDA)	β	-0.01	0.18	-0.01	0.14	-	-	-	-	0.00	0.27	0.00	0.40
	P-value	0.35	0.25	0.68	0.44	-	-	-	-	0.88	0.52	0.62	0.46
	R^2	0.02	0.04	0.04		0.00	0.00	0.02		0.01	0.14	0.25	
Log(PFUnDA)	β	-0.01	0.22	0.18	-0.01	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.53	-0.01	0.81
	P-value	0.32	0.21	0.40	0.67	0.92	0.95	0.93	0.97	0.82	0.41	0.48	0.32

*p<0.05, **p<0.01, ***p<0.001.

3.2.4. Environment

PFASs 노출 수준과 환경과의 상관관계를 알아보기 위해서 ANOVA를 실시하였다(Table 7). 산업폐수 오염을 고려하여 산업 및 농공단지에서 떨어진 거리 기준으로 3그룹으로 나눈 뒤(≤5km, >5 and ≤10km, >10km), PFASs 노출 수준에 차이가 있는지 확인하였다. 소, 돼지, 닭에서 그룹에 대해 차이가 있는 PFASs 물질들이 존재하였지만, 오염원의 거리와 PFASs 노출 수준과의 유의성은 없었다.

Figure 12에서 샘플 채취지점에서 검출된 PFASs 농도를 확인할 수 있는데, 축산농가들이 모여있는 축산 단지에 PFASs 농도가 높게 분포하는 것을 알 수 있다. 축산동물의 PFASs 노출 경로가 산업폐수보다 축산폐수와 관계있음을 예상할 수 있다. 이의 확인을 위해서는 상세한 후속연구가 필요하다.

Table 7. ANOVA results of PFASs concentration of environment groupe

Variable		Groupe	N	Mean	*p*	Scheffe
Bovine	PFNA	1	18	0.099	0.000	1,2<3***
		2	51	0.177		
		3	62	0.329		
	PFDA	1	18	0.145	0.001	2<3**
		2	51	0.126		
		3	62	0.21		
	PFUnDA	1	18	0.033	0.005	2<3**
		2	51	0.032		
		3	62	0.054		
Porcine	Total PFASs	1	64	0.684	0.000	1,3<2***
		2	54	1.721		
		3	63	0.789		
	PFOA	1	64	0.422	0.000	1,3<2***
		2	54	1.022		
		3	63	0.429		
	PFUnDA	1	64	0.019	0.000	1,3<2***
		2	54	0.13		
		3	63	0.015		
Chicken	PFOA	1	5	0.423	0.010	2,3<1*
		2	31	0.196		
		3	58	0.221		

*p<0.05, **p<0.01, ***p<0.001.

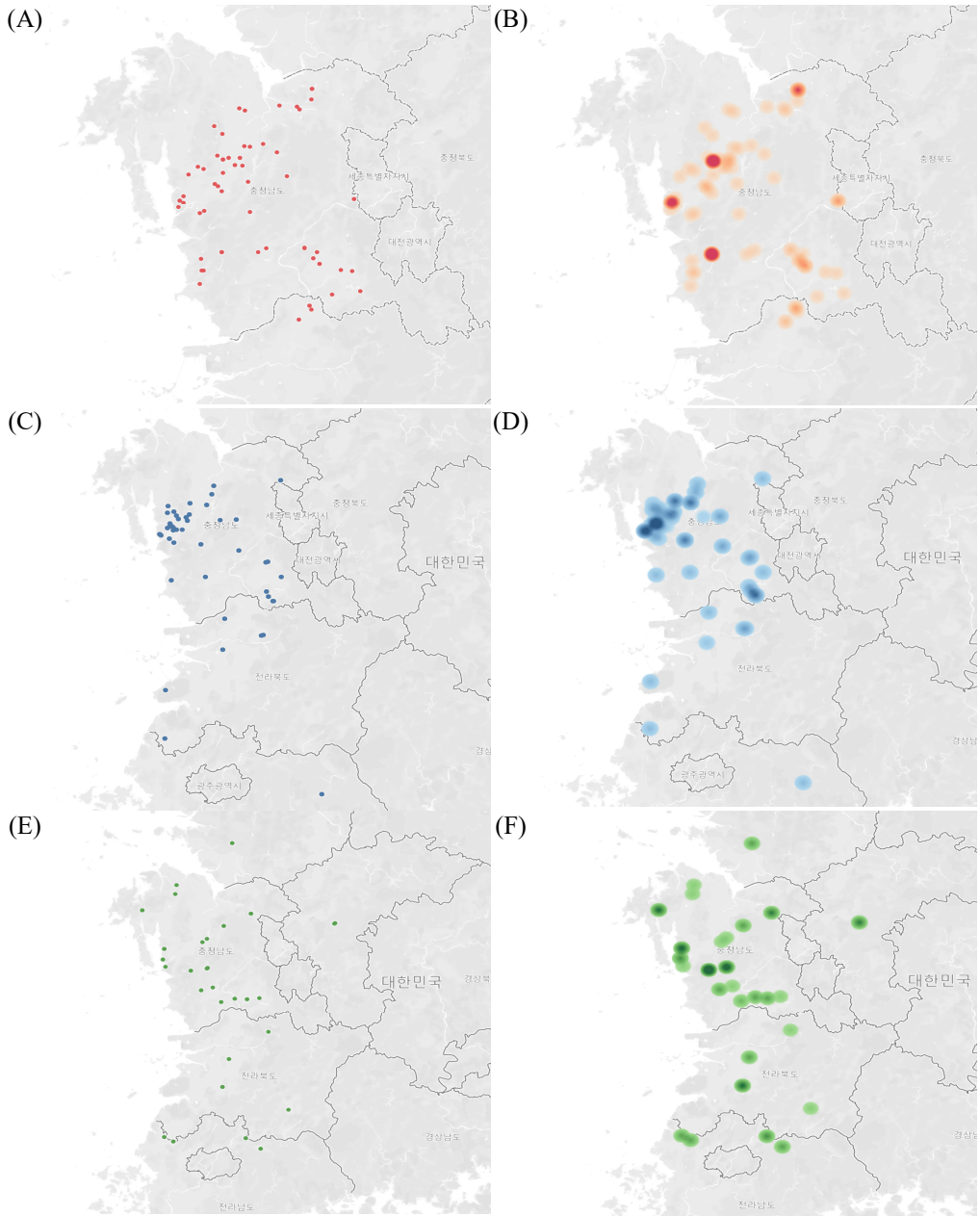

Figure 12. Collected sample spots and density of detected PFASs.

(A) & (B) Bovine, (C) & (D) Porcine, (E) & (F) Chicken, (H) & (I) Goat, (J) & (K) Deer, (L) & (M) Equine.

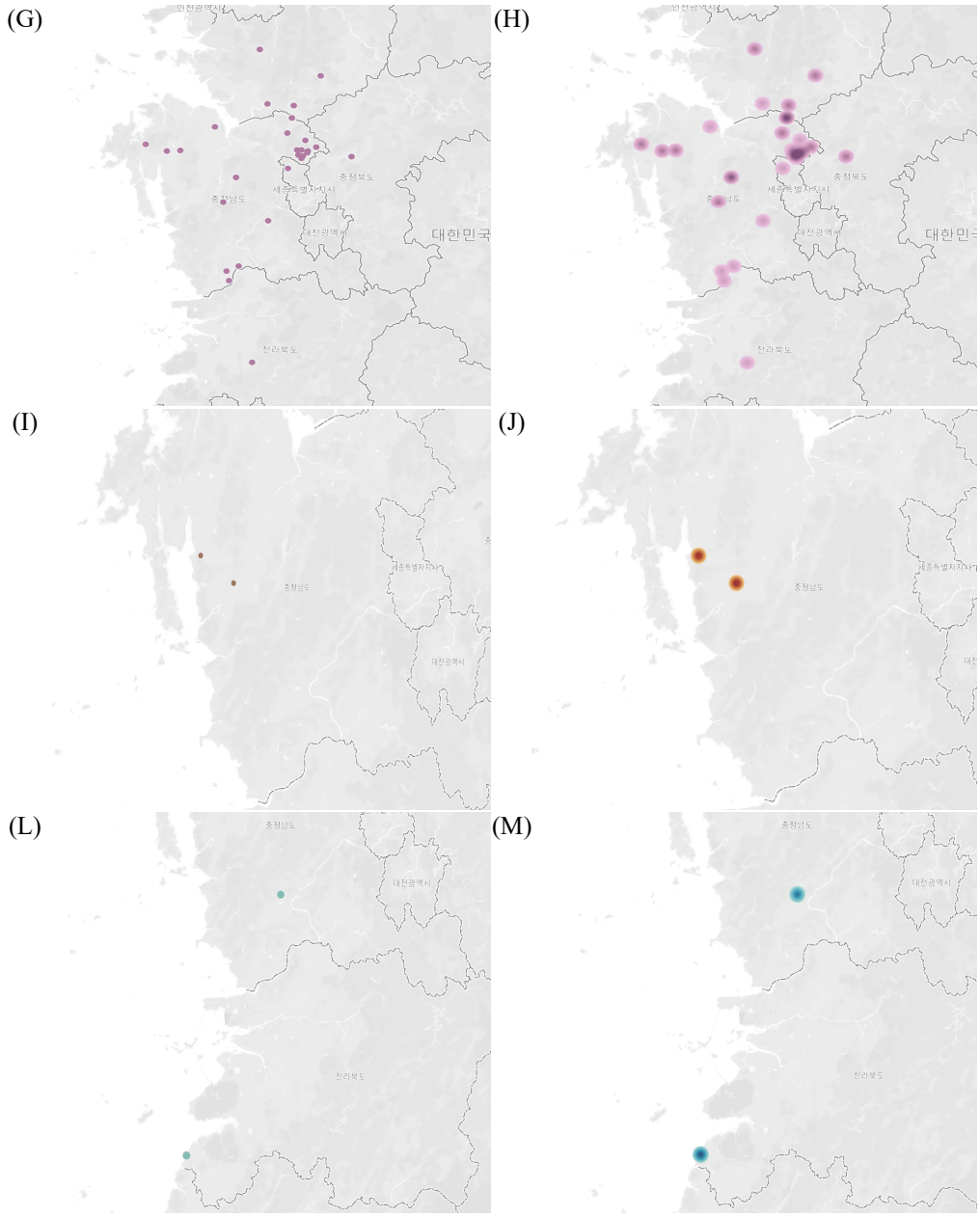

Figure 12. Continued.

4. Conclusion

광범위한 노출과 건강 영향으로 최근 과학적 관심과 국제적 규제대상이 된 과불화화합물의 축산동물 중 노출 수준을 파악하기 위하여 충청남도 지역의 소, 돼지, 닭, 염소, 사슴, 말의 혈청을 수집하고 13종 PFCA와 4종 PFAS를 분석하였다. 조사대상 축산동물 혈청에서 PFHxS, PFOA, PFNA, PFOS, PFDA, PFUnDA 가 60 % 이상 검출되었으나 축종마다 농도 분포가 다르게 나타났다. 소, 돼지, 닭, 사슴의 연령에 따라 노출 수준이 달랐으며 소와 닭에서 성에 따른 노출수 준이 달랐다. 산업단지나 기타 환경요인과 직접적인 상관성을 보기는 어려웠다. 이 연구에서 파악된 축산동물 혈청 중 과불화화합물 노출 수준은, 식육을 통한 과불화화합물의 인체 노출을 관리하기 위한 기초자료로 활용될 수 있다.

5. References

Andersen ME, Butenhoff JL, Chang SC, Farrar DG, Kennedy GL, Lau C, Olsen GW, Seed J, Wallac KB. 2008. Perfluoroalky acids and related chemistries-toxicokinetics and modes of action. Toxicol Sci 102:3-14.

Begley T.H., Hsu W., Noonan G., Diachenko G. 2008. Migration of fluorochemical paper additives from food-contact paper into foods and food simulants. Food Addit Contam 25: 384−390.

Calafat AM, Wong LY, Zsuzsnna K, Reidy JA, Needham LL. 2007. Polyfluoroalkyl chemicals in the U.S. population: data from the National Health and Nutrition Examination Survey(NHANES) 2003-2004 and Comparitions with NHANES 1999-2000. Environ Health Perspect 115(11):1596-1602

Calafat AM, Wong LY, Kuklenyik Z, Reidy JA, Needham LL. 2007b. Polyfluoroalkyl chemicals in the U.S. population: data from the National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES) 2003-2004 and comparisons with NHANES 1999-2000. Environ Health Perspect 115(11):1596-1602.

Frazzoli C., Bocca B., Mantovani A. 2015. The one health perspective in trace elements biomonitoring. J Toxicol Environ HealthB Crit Rev.18(7−8): 344−370.

Gyllenhammar I., Berger U., Sundström M., McCleaf P., Eurén K., Eriksson S., Ahlgren S., Lignell S., Aune M., Kotova N., Glynn A. 2015. Influence of contaminated drinking water on perfluoroalkyl acid levels in human serum a case study from Uppsala Sweden. Environ Res 140: 673−683.

Han X, Nabb DL, Russell MH, Kennedy GL, Rickard RW. 2012. Renal elimination of perfluorocarboxylates(PFCAs). Chem Res Toxicol 25:35-46.

Kannan K, Newsted J, Halbrook RS, Giesy JP 2002. Perfluorooctanesulfonate and related fluorinated hydrocarbons in mink and river otters from the United States. Environ Sci Technol 36: 2566−2571.

Kannan K, Corsolini S, Falandysz J, Filmann G, Kumar KS, Loganathan BG et al. 2004. Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in human blood from several countries. Environ Sci Technol 38:4489-4495.

Kissa E. 2001. Fluorinated Surfactants and Reppellants, second ed. Marcel Dekker Inc., New York.

Lau C., Butenhoff J.L., Rogers J.M. 2004. The developmental toxicity of perfluoroalkyl acids and their derivatives. Toxicol Appl Pharmacol 198: 231−241.

Lindstrom A.B., Strynar M.J., Delinsky A.D., Nakayama S.F., McMillan L., Libelo E.L., Neill M., Thomas L. 2011. Application of WWTP biosolids and resulting perfluorinated compound contamination of surface and well water in Decatur Alabama USA. Environ Sci Technol 45(19): 8015−8021.

Olsen GW, Mair DC, Reagen WK. 2007. Preliminary evidence of a decline in perfluorootanesulfonate(PFOS) and perfluorooctanoate(PFOA) concentrations in American Red Cross blood donors. Chemosphere 68:105-111

Renner R. 2001. Growing concern over perfluorinated chemicals. Environ Sci Technol 35(7): 154A-160A.

Saito N., Harada K., Inoue K., Sasaki K., Yoshinaga T., Koizumi A. 2004. Perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate concentrations in surface water in Japan. J Occup Health 46(1): 49−59.

Seacat A.M., Thomford P.J., Hansen K.J., Olsen G.W., Case M.T., Butenhoff J.L. 2002. Subchronic toxicity studies on perfluorooctanesulfonate potassium salt in cynomolgus monkeys. Toxicol Sci 68: 249−264.

Senthilkumar K 2005. Fluorinated organic chemicals: a review. Res J Chem Environ 8: 50−79.

Steenland K, Jin C, MacNeil J, Lally C, Ducatman A, Vieira V et al. 2009a. Predictors of PFOA levels in a community surroynding a chemical plant. Environ Health Perspect 117:1083-1088

Thibodeaux J.R., Hanson R.G., Rogers J.M., Grey B.E., Barbee B.D., Richards J.H., Butenhoff J.L., Stevenson L.A., Lau C. 2003. Exposure to perfluorooctane sulfonate during pregnancy in rat and mouse. I: Maternal and prenatal evaluations. Toxicol Sci 74: 369−381.

Tittlemier S.A., Pepper K., Seymour C., Moisey J., Bronson R., Cao X.L., Dabeka R. W. 2007. Dietary exposure of Canadians to perfluorinated carboxylates and perfluorooctane sulfonate via consumption of meat, fish, fastfoods and food items prepared in their packaging. J Agric FoodChem 55(8): 3203−3210.

U.S. Environmental Protection Agency Advisories for Perfluorooctanoic Acid(PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate(PFOS) 2016. Washington DC. 〈 https://www.epa. gov/ground-water-and-drinking-water/drinking-water-health -advisories-pfoa- and-pfos 〉.

Weaver YM, Ehresman DJ, Butenhoff JL, Hagenbuch B. 2010. Roles of rat renal organic anion transporter in transporting perfluorinated carboxylates with different chain lengths. Toxicol Sci 113:305-314.

Zinsstag J., Schelling E., Waltner-Toews D., Tanner M. 2011. From "one medicine" to "one health" and systemic approaches to health and well-being. Prev Vet Med. 101(3-4): 148−156.

Abstract

Perfluoroalkyl subtances (PFASs) exposure levels and determinant factors in livestock animals at serum

Seong-ju Choi
Department of Environmental Health Sciences
Graduate School of Public Health
Seoul National University

Perfluoroalkyl subtances (PFASs) are persistent in the environment, and have been reported for high levels in biota, including livestock animals. Livestock animals may serve as an important exposure pathway of PFASs exposure in humans. However, there is very little information about the level of exposure to PFASs in livestock animals. This study was conducted to understand the level of exposure to PFASs in the serum of livestock animals in Korea and to identify the determinant of exposure. For this purpose, 131 bovines, 181 porcines, 94 chickens, 46 goats, 39 deer, and 7 equines were sampled for serum samples from Chungcheongnam-do Korea, and 13 PFCA and 4 PFAS were analyzed.

Sum of total PFASs was the highest in equine (1.42 ng/mL) and followed

by bovine (0.97 ng/mL), porcine (0.56 ng/mL), deer (0.50 ng/mL), goats (0.42 ng/mL), and chickens (0.36 ng/mL). PFHxS, PFOA, PFNA, PFOS, PFDA and PFUnDA were detected in >60% of the samples. The average concentration was detected at the highest for PFHxS (0.27 ng/mL) and PFOA (0.63 ng/ml) in the porcine samples. In bovine samples, PFNA (0.24 ng/mL) and PFOS (0.75 ng/mL) were found at the highest average concentrations. In equine samples, PFDA (0.21 ng/mL) and PFUnDA (0.26 ng/mL) were detected at the highest average concentrations.

Generally, age of the animal showed positive trends with the PFAS concentrations in serum. For sex, no specific difference was detected, except for chicken where female showed lower levels. Environmental factors such as the presence of industry in vicinity, or the population size, did not influence the serum levels of target PFASs.

Further studies are warranted to identify exact sources and pathways of PFAS exposure among livestock animals. The results of this study will help develop mitigation measures for PFAS exposure among livestock animals.