

## 환경시료 중 폴리브롬화비페닐에테르(Polybrominated Biphenyl Ethers) 분석법

김태승\* · 황승울 · 신선경

국립환경연구원 환경위해성연구부 미량물질분석과  
(2002, 6. 24 접수)

### Analytical Method of Polybrominated Biphenyl Ethers(PBDEs) in Environmental Samples

T. S. Kim\*, S. Y. Hwang, S. K. Shin

National Institute of Environmental Research, Incheon 404-170, Korea  
(Received June 24, 2002)

**요 약 :** 최근 새로운 환경오염물질로 부각되고 있는 미규제 오염물질 중 브롬화 난연제로 많이 사용되고 있는 PBDEs에 대한 환경시료 중의 분석법을 확립하기 위해 표준물질이 준비된 PBDEs 40종을 대상으로 전처리 회수율 및 검출한계를 산정하였으며, 이때 사용한 환경시료는 PBDE 및 TBBPA의 사용량이 많은 지역의 수질 및 토양시료를 대상으로 하였다. GC/MS을 이용한 PBDEs의 검출한계는 수질 시료가 5.0~10.0 pg/L로 나타났으며, 토양시료는 0.5~2.0 ng/g 이었다. 수질시료의 용매별 추출효율은 디에틸에테르를 제외한 단일용매의 경우에는 에틸아세테이트, n-헥산 및 디클로로메탄 등의 평균회수율이 89~98%로 나타났으며, 이들 용매의 20% 아세톤 혼합용매의 평균회수율이 89~103%로 나타내었다. 속실텐 추출법에서는 브롬화 정도 및 브롬의 치환 위치에 따라 회수율이 다르게 나타났으며, 아세톤:n-헥산(1:1)이 아세톤:디클로로메탄(1:1)의 경우보다 추출 효율이 높게 나타났다.

**Abstract :** The brominated flame retardants (BFRs) are one of the unregulated pollutants in Korea, which is recently highlighted the new pollutants of environmental contamination. In this study, the previous research papers related the BFRs were surveyed, and the analytical methods of BFRs were established. The results are followed; The 40 kinds of PBDEs standards were used to establish the analytical methods to perform the experiments of recoveries and detection limits in water and soil. The detection limits of PBDEs using GC/MS represented 5.0~10.0 pg/L for water and 0.5~2.0 ng/g for soil samples. The average recoveries of water samples were 89~98% with ethylacetate, n-hexane and dichloromethane, and 89~103% in combined solvent with n-hexane and acetone. In soxhlet extraction, the higher recoveries obtained the acetone:n-hexane(1:1) comparing with acetone:dichloromethane(1:1).

**Key words :** polybrominated biphenyl ether, PBDE, brominated flame retardant, BFR

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)32-560-7186 Fax : +82+(0)32-560-7183

E-mail : tskim99@me.go.kr

## 1. 서 론

선진국에서 브롬화 난연제(brominated retardant, BFR)로 가장 많이 사용되었던 화합물로는, 폴리브로미네이티드 비페닐(polybrominated biphenyls, PBBs), 폴리브로미네이티드 디페닐에테르(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs), 테트라브로모비스페놀 A(tetrabromobisphenol A, TBBPA) 및 헥사브로모사이클로데칸(hexabromocyclodecane, HBCD) 등이 있다. 이들 화합물은 브롬원자의 위치나 치환체에 따라 많은 수의 이성체(isomer) 또는 동족체(congener)가 존재할 수 있다.<sup>1-4</sup>

As, Cd, Hg, Pb 등의 유해 원소 및 Ca, Cu, Mn, Zn 몇몇의 브롬화 난연제는 고분자에 첨가되어 혼합되며, 플라스틱 또는 섬유에 화학적으로 결합되거나 결합하지 않고 존재하게 된다. TBBPA와 같은 다른 첨가제들은 반응성이 있고 다른 물질과 화학적으로 결합한다. 그러나, 반응성 난연제의 몇 종류는 중합하지 않아 생산품에서 누출될 수 있다.<sup>4-11</sup>

일반적으로 브롬화 난연제는 산, 염기, 열과 빛 그리고 산화제나 환원제에 대한 저항성이 아주 크며 대기속으로 유입되었을 때 분해가 잘되지 않는 화합물로 보고되고 있으며,<sup>6-9</sup> 난연제 화합물의 사용량과 생산량은 계속해서 증가하고 있어 사용된 난연제의 환경유입이 점차 확대되고 있으며, 점차 규제하기 어려워지고 있다.<sup>6-10</sup> 1998년 한해동안 우리나라에서만 사용된 난연제의 양이 약 5만3천톤에 이르며, 전 세계적으로는 수십만 톤의 난연제가 사용되고 있는 것으로 나타났다.<sup>5,11</sup> 이러한 난연제는 사용된 장소와 아주 먼 거리의 지역에서 채취된 시료에서도 미량으로 존재할 수 있음이 밝혀지고 있다. 현재 PBBs 등은 우리나라를 비롯한 각 국에서 거의 사용이 금지되어 있으며, 다른 종류의 난연제에 대한 규제가 강화되고 있는 추세이다. 본 내용에서는 환경 중에 존재하는 브롬화 난연제 중 PBDEs의 수질 및 토양 등 환경 중의 오염도를 분석을 위한 시험방법을 마련하고자 실험을 수행하였다.

## 2. 기초자료조사

### 2.1. 국내외의 사용현황

브롬화 난연제의 국내 사용 현황자료<sup>10,12</sup>는 1997년 CIS사에서 화학시장 조사보고서 작성을 위해 조사하였으며, 1993년에서 1997년까지 사용된 브롬화 난연제의 사용량

은 16,800톤에서 39,300톤으로 2배 이상 증가하였다.

또한 환경부가 1998~1999년 최초로 전국의 석유정제업 등 26개업종, 13,000여 업소에서 제조·사용되는 화학물질의 종류, 양 등을 조사한 결과, 이들 업소에서 '98년에 사용한 산업용 화학물질은 234.1백만톤 이었고, 그 종류는 29,283종이었다. 이중 국내에서 제조(합성, 추출·정제)되어 유통된 산업용 화학물질은 181.2백만톤(3,480종)으로 나타났으며, 특히 브롬화 난연제는 플라스틱제조업 등 10여개의 업종의 100여업체에서 7종의 화학물질이 사용되고 있고, 그 사용량은 5.3만톤으로 조사되었다. 특히, 화학, 고무 및 플라스틱제조업에서 PBDEs계열인 bis(pentabromodiphenyl) ether와 tetrabromobisphenol A를 주로 사용하고 있으며, 사용량은 전체 대비 90% 이상 차지하는 것으로 조사되었다.

1998년 화학물질 유통량 조사결과, 화학물질을 주로 취급하는 석유정제업, 화학품제조업 등 환경보건법에 의한 배출시설을 갖춘 비교적 규모가 큰 500여업체(종업원수가 100인 이상, 조사대상물질 년간 50톤 이상 제조·사용 업체)를 대상으로 환경배출량 조사결과 주로 VOCs 물질인 톨루엔, 크실렌 등 60여종의 화학물질이 환경 중으로 배출되는 것으로 조사되었다.<sup>12</sup>

이중 배출물질중 브롬화 난연제로 알려진 물질은 2000년도 조사결과에 따르면 데카브로모디페닐 옥사이드(decaBDE)로 국가산업단지의 2개 업체에서 20여톤이 대부분 대기로 배출되는 것으로 추정되었다.<sup>12</sup>

외국의 경우에는 penta-, octa-와 deca-BDE 등의 PBDEs는 주로 난연제로 사용되며, 9개의 회사가 현재 PBDEs를 생산하고 있다. DecaBDE의 총 생산량은 대략적으로 연간 40,000톤 정도이며, penta-, octa-와 deca-BDE는 현재 EU의 Directive 793/93에 의해 평가되고 있다.<sup>13</sup>

### 2.2 PBDEs 환경 중 거동

브롬화 난연제에 대한 환경 중 거동은 최근 많은 연구결과가 보고되고 있으며 IPCS 및 ICES에서 이를 정리한 것을 본 내용에 요약하였다.<sup>1-4</sup>

DeBDE의 광분해는 유기용제 내에서 자외선 또는 햇빛을 받을 때 일어나며 저브롬화된 BDE 및 BDF가 형성된다. 또한 DeBDE 광분해는 햇빛에 의해 물속에서 아주 적은 양이 발생하나 낮게 브롬화된 BDE 및 BDF는 검출되지 않는다. 폴리머로부터 추출된 DeBDE 수준은 검출한계가 추출용매 및 폴리머형태에 따라 없거나 낮은 것으로 나타나고 있다.

DeBDE는 매우 낮은 용해도 및 증기압으로 인해 일차적으로 특정물질에 흡착되려는 경향이 있으며, 저질 및 토양에 축적 및 잔류하는 경향이 있다. 그러나 저질 및 토양으로부터의 DeBDE의 생체이용률에 관한 자료가 없으며 송어에 관한 연구에서 살, 피부, 내장에 48시간 이상 생물학적 축적된 어떠한 물질도 나타나지 않는다. DeBDE는 아마도 높은 상대분자량 때문에 생물축적이 일어나지는 않는 것 같다.

일반적으로 DeBDE를 포함한 제품들은 특히 매립 또는 소각으로 처리되는데 DeBDE는 특히 매립에서 발생될 것이다. PBDF와 혼합된 할로겐화된 dibenzofurans 및 dibenzodioxin은 매립지 화염 및 불완전소각에서 발생되며 이들 제품들이 주 배출원이다. 일반적인 DeBDE와 DeBDE를 포함한 폴리머(HIPS, PBT, 산업용 폴리프로필렌)의 열분해는 산소존재하 PBDF를 발생시키며 PBDD는 매우 적은 양만 발견된다. PBDF의 최대형성은 400~500 °C에서 발생하나 800 °C까지도 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 PBDF 및 PBDD형성의 촉매제 역할을 하여 발생될 수 있다. 산소 부족시는 주로 polybromobenzene 및 polybromonaphthalene 등이 형성된다.

Table 1. PBDEs compounds for analysis

Br No.	IUPAC No.	Compound	Quantitation ion	Confirmation ion
1Br	1	2-MonobromoBDE	169(M-Br) <sup>+</sup>	248, 250 M <sup>+</sup>
	2	3-MonobromoBDE	248, 250 M <sup>+</sup>	141(M-CBrO) <sup>-</sup>
	3	4-MonobromoBDE	248, 250 M <sup>+</sup>	141(M-CBrO) <sup>-</sup>
2Br	7	2,4-DibromoBDE	168(M-Br <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	328 M <sup>+</sup>
	8	2,4'-DibromoBDE	168(M-Br <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	328 M <sup>+</sup>
	10	2,6-DibromoBDE	168(M-Br <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	328 M <sup>+</sup>
	11	3,3'-DibromoBDE	328 M <sup>+</sup>	168(M-Br <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>
	12	3,4-DibromoBDE	328 M <sup>+</sup>	168(M-Br <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>
	13	3,4'-DibromoBDE	328 M <sup>+</sup>	168(M-Br <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>
3Br	15	4,4'-DibromoBDE	328 M <sup>+</sup>	168(M-Br <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>
	17	2,2',4-TribromoBDE	246, 248(M-Br <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	406, 408 M <sup>+</sup>
	25	2,3',4-TribromoBDE	246, 248(M-Br <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	406, 408 M <sup>+</sup>
	28	2,4,4'-TribromoBDE	246, 248(M-Br <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	406, 408 M <sup>+</sup>
	30	2,4,6-TribromoBDE	246, 248(M-Br <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	406, 408 M <sup>+</sup>
	32	2,4',6-TribromoBDE	246, 248(M-Br <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	406, 408 M <sup>+</sup>
	33	2',3,4-TribromoBDE	246, 248(M-Br <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	406, 408 M <sup>+</sup>
	35	3,3',4-TribromoBDE	406, 408 M <sup>+</sup>	246, 248(M-Br <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>
37	3,4,4'-TribromoBDE	406, 408 M <sup>+</sup>	246, 248(M-Br <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	

### 3. 연구내용 및 방법

#### 3.1 선정 대상 항목

미국, WHO 등의 문헌 및 관련자료 조사<sup>1-4,14-20</sup> 결과를 토대로 현재 각국에서 모니터링이 되거나 표준물질로 시판되고 있는 항목을 위주로 PBDEs의 대상항목을 Table 1과 같이 선정하였다.

#### 3.2 기기분석 조건

PBDEs에 대한 기기분석방법으로 GC/MS 분석조건을 정리하여 Table 2에 나타내었으며, Table 3에 이들 물질의 머무름시간과 Fig. 1에는 PBDEs의 질량 크로마토그램을 나타내었다. 또한, 일반적인 전처리 및 분석조건은 Table 4와 같다.

#### 3.3 전처리 및 분석방법

난연제 화합물의 추출, 정제 방법 및 분석기기의 조건 등을 확립하기 위해 PBDEs 표준물질을 Table 5와 같이 세 그룹으로 분류하고 각 그룹 내에서 브롬화합물별로 대상물질을 선택하여 실험을 수행하였다.

(continued)

Br No.	IUPAC No.	Compound	Quantitation ion	Confirmation ion
4Br	47	2,2',4,4'-TetrabromoBDE	326(M-Br <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	486 M <sup>+</sup>
	49	2,2',4,5'-TetrabromoBDE	326(M-Br <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	486 M <sup>+</sup>
	66	2,3',4,4'-TetrabromoBDE	326(M-Br <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	486 M <sup>+</sup>
	71	2,3',4',6-TetrabromoBDE	326(M-Br <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	486 M <sup>+</sup>
	75	2,4,4',6-TetrabromoBDE	326(M-Br <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	486 M <sup>+</sup>
	77	3,3',4,4'-TetrabromoBDE	486 M <sup>+</sup>	326(M-Br <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>
5Br	85	2,2',3,4,4'-PentabromoBDE	406, 408(M-Br <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	564, 566 M <sup>+</sup>
	99	2,2',4,4',5-PentabromoBDE	406, 408(M-Br <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	564, 566 M <sup>+</sup>
	100	2,2',4,4',6-PentabromoBDE	406, 408(M-Br <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	564, 566 M <sup>+</sup>
	105	2,3,3',4,4'-PentabromoBDE	406, 408(M-Br <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	564, 566 M <sup>+</sup>
	116	2,3,4,5,6-PentabromoBDE	406, 408(M-Br <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	564, 566 M <sup>+</sup>
	119	2,3',4,4',6-PentabromoBDE	406, 408(M-Br <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	564, 566 M <sup>+</sup>
6Br	126	3,3',4,4',5-PentabromoBDE	406, 408(M-Br <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	564, 566 M <sup>+</sup>
	138	2,2',3,4,4',5'-HexabromoBDE	484	486
	140	2,2',3,4,4',6'-HexabromoBDE	484	486
	153	2,2',4,4',5,5'-HexabromoBDE	484	486
	154	2,2',4,4',5,6'-HexabromoBDE	484	486
	155	2,2',4,4',6,6'-HexabromoBDE	484	486
7Br	166	2,3,4,4',5,6-HexabromoBDE	484	486
	181	2,2',3,4,4',5,6-HeptabromoBDE	564	562
	183	2,2',3,4,4',5',6-HeptabromoBDE	564	562
7Br	190	2,3,3',4,4',5,6-HeptabromoBDE	564	562
	IS	Phenanthrene-d <sup>10</sup>	188	-

Table 2. Analytical conditions of PBDEs with GC/MS

	Analytical conditions
<ul style="list-style-type: none"> <li>• GC/MSD Model</li> <li>• Injector</li> <li>• Column</li> <li>• Source Temperature</li> <li>- MS Quad</li> <li>- MS Source</li> <li>• Carrier Gas</li> <li>• Split</li> <li>• Mode</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Agilent 5973 N</li> <li>• 280 °C</li> <li>• DB-5(30 m×0.32 mm ID×0.25 μm thickness)</li> <li>80 °C(2 min) → (10 °C/min) → 300(25 min)</li> <li>• 150 °C</li> <li>• 230 °C</li> <li>• He, 1 mL/min</li> <li>• splitless</li> <li>• SIM</li> </ul>

Table 3. GC/MS retention time of PBDEs

Br No.	IUPAC No.	Compound	Retention time(min)
1Br	1	2-MonobromoBDE	16.84
	2	3-MonobromoBDE	17.02
	3	4-MonobromoBDE	17.24
2Br	7	2,4-DibromoBDE	19.83
	8	2,4'-DibromoBDE	20.17
	10	2,6-DibromoBDE	19.23
	11	3,3'-DibromoBDE	20.11
	12	3,4-DibromoBDE	20.32
	13	3,4'-DibromoBDE	20.36
	15	4,4'-DibromoBDE	20.60
3Br	17	2,2',4-TribromoBDE	22.53
	25	2,3',4-TribromoBDE	22.59
	28	2,4,4'-TribromoBDE	22.90
	30	2,4,6-TribromoBDE	21.62
	32	2,4',6-TribromoBDE	22.37
	33	2',3,4-TribromoBDE	22.90
	35	3,3',4-TribromoBDE	23.11
4Br	37	3,4,4'-TribromoBDE	23.38
	47	2,2',4,4'-TetrabromoBDE	25.09
	49	2,2',4,5'-TetrabromoBDE	24.71
	66	2,3',4,4'-TetrabromoBDE	25.48
	71	2,3',4',6-TetrabromoBDE	24.85
	75	2,4,4',6-TetrabromoBDE	24.56
5Br	77	3,3',4,4'-TetrabromoBDE	26.09
	85	2,2',3,4,4'-PetabromoBDE	29.14
	99	2,2',4,4',5-PetabromoBDE	27.70
	100	2,2',4,4',6-PetabromoBDE	27.00
	105	2,3,3',4,4'-PetabromoBDE	29.78
	116	2,3,4,5,6-PetabromoBDE	28.12
	119	2,3',4,4',6-PetabromoBDE	27.29
6Br	126	3,3',4,4',5-PetabromoBDE	29.47
	138	2,2',3,4,4',5'-HexabromoBDE	33.50
	140	2,2',3,4,4',6'-HexabromoBDE	32.28
	153	2,2',4,4',5,5'-HexabromoBDE	31.24
	154	2,2',4,4',5,6'-HexabromoBDE	29.78
	155	2,2',4,4',6,6'-HexabromoBDE	29.20
7Br	166	2,3,4,4',5,6-HexabromoBDE	33.84
	181	2,2',3,4,4',5,6-HeptabromoBDE	40.79
	183	2,2',3,4,4',5',6-HeptabromoBDE	36.61
IS	190	2,3,3',4,4',5,6-HeptabromoBDE	41.72
	-	Phenanthrene-d <sup>10</sup>	18.32

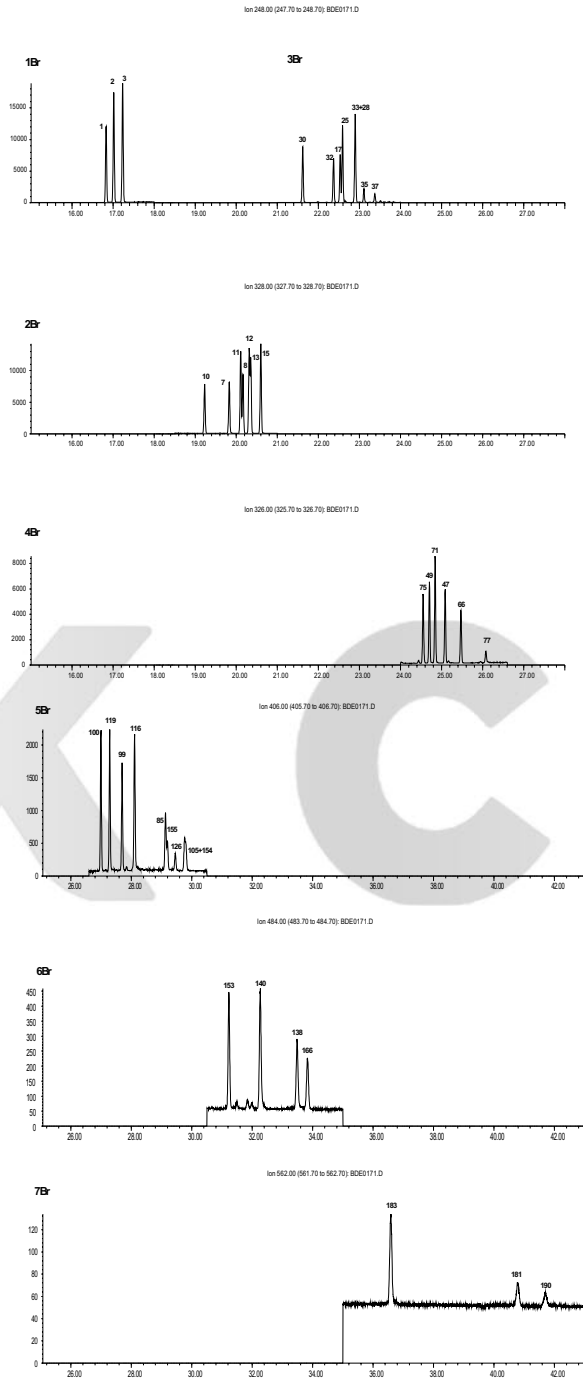


Fig. 1. GC/MSD chromatogram of PBDEs standards.

Table 4. Experimental and analytical conditions for PBDEs

Exp. Methods		Contents	
Extraction	liquid/liquid	<ul style="list-style-type: none"> <li>• n-hexane, dichloromethane, diethylether, ethylacetate</li> <li>• 20% acetone(n-hexane, dichloromethane, diethylether, ethylacetate)</li> </ul>	
	soxhlet	<ul style="list-style-type: none"> <li>• acetone : n-hexane(1:1)</li> <li>• dichloromethane: n-hexane(1:1)</li> </ul>	
Clean up	acid-base treatment	<ul style="list-style-type: none"> <li>• conc-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></li> <li>• 1 N NaOH</li> </ul>	
	column	silicagel	<ul style="list-style-type: none"> <li>• n-hexane 100 mL</li> <li>• 30% dichloromethane(n-hexane) 30 mL</li> </ul>
		alumina	<ul style="list-style-type: none"> <li>• n-hexane 100 mL</li> </ul>
		florisil	<ul style="list-style-type: none"> <li>• n-hexane 100 mL</li> </ul>
Instrument	GC/MSD	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Agilent 5973 N</li> </ul>	

Table 5. PBDEs internal standards

Group	Br No.	IUPAC No.	Compound	Spike	
				Liquid	Solid
Group I	1 ~ 7Br	-	PBDEs 40 kinds	50 pg	50 pg
Group II	1Br	2	3-MonobromoBDE	50 pg	50 pg
	2Br	12	3,4-DibromoBDE		
	3Br	17	2,2',4-TribromoBDE		
	4Br	47	2,2',4,4'-TetrabromoBDE		
	5Br	85	2,2',3,4,4'-PentabromoBDE		
		100	2,2',4,4',6-PentabromoBDE		
	6Br	153	2,2',4,4',5,5'-HexabromoBDE		
7Br	183	2,2',3,4,4',5',6-HeptabromoBDE			
Group III	1Br	3	4-MonobromoBDE	50 pg	50 pg
	2Br	13	3,4'-DibromoBDE		
	3Br	28	2,4,4'-TribromoBDE		
	4Br	66	2,3',4,4'-TetrabromoBDE		
	5Br	99	2,2',4,4',5-PentabromoBDE		
	6Br	138	2,2',3,4,4',5'-HexabromoBDE		
		154	2,2',4,4',5,6'-HexabromoBDE		
7Br	181	2,2',3,4,4',5,6-HeptabromoBDE			

### 3.3.1 전처리 조건

추출방법으로는 액/액 추출, 속실렛 추출 또는 초음파 추출에 따른 추출용매별 선정대상화합물의 회수율 실험을 수행하였으며, 정제방법으로는 정제를 위한 증진물질의 종류 및 추출용매의 종류에 따른 용출패턴 등의 실험을 수행하였고, TBBPA의 경우에는 실리카겔 컬럼을 사용하였다.

### 3.3.2 분석 방법

수질 및 토양 시료 중 PBDEs의 분석에 적용된 방법은 앞에서 언급한 Table 4와 같으며, 다음과 같은 방법으로 분석을 실시하였다.

#### 3.3.3.1 수질 시료

수질시료 중 PBDEs의 분석은 시료 1 L에 제조된 표준물질 10~100  $\mu$ L를 가해주고 24시간 방치하였다. 여기에 NaCl 50 g을 가해주고 용매 100 mL를 사용하여 1회 추출한 다음, 다시 용매 50 mL를 사용하여 2회 추출하여 무수황산나트륨으로 건조시켰다. 추출액은 모두 합해진 다음, 진공회전증발기를 사용하여 10 mL로 농축하였다. 농축액을 필요에 따라 진한 산 또는 염기로 처리한 후 증류수로 3회 세척하여 무수황산나트륨으로 건조하였으며, 진공회전증발기로 2 mL까지 농축하였다.

산 또는 염기 처리한 농축액은 정제컬럼으로 불순물을 제거하였으며, 진공회전증발기를 사용하여 10 mL까지 농축한 후 질소가스로 100  $\mu$ L 이하로 최종 농축하였다. 최종 농축액에 실린지 첨가용 표준물질 100  $\mu$ L를 가해주고 GC/MS로 분석하였다.

#### 3.3.3.2 토양 시료

토양 중 PBDE의 분석은 실온에서 풍건한 토양 10~50 g에 표준물질 10~100  $\mu$ L를 용매 적당량에 용해시킨 후 가해주고, 실온에서 건조하였다. 건조된 토양시료를 추출용매로 속실렛 장치에서 16시간 이상 추출하였다. 추출액은 진공회전증발기를 사용하여 10 mL 이하로 농축한 다음, 필요에 따라 산 또는 염기 처리한 후 증류수 3회 세척하여 무수황산나트륨으로 건조하였으며, 진공회전증발기로 2 mL까지 농축하였다.

산처리한 농축액은 정제 컬럼으로 불순물을 제거하였으며, 진공회전증발기를 사용하여 10 mL까지 농축한 후 질소가스로 100  $\mu$ L로 최종 농축하였다. 최종 농축액에 실린지 첨가용 표준물질을 100  $\mu$ L 가한 다음, GC/MS로 분석하였다.

또한 토양시료의 추출방법으로 초음파 추출방법을 사용하였다. 본 연구에서 사용한 초음파발생기로 Branson sonifier 450가 사용되었으며, 4 A의 세기로 Duty cycle을 50%로 하였다. 실온에서 풍건한 토양 10 g에 표준물질 10~100  $\mu$ L를 용매 적당량에 용해시킨 후 가해주고, 실온에서 건조하였다. 건조된 토양 시료를 추출용매로 5분간 3회 추출(30 mL, 20 mL, 20 mL) 하였다. 추출시료는 여과하고 여과 케익 및 용기를 추출용매로 3회 세척 한 후 진공회전증발기를 사용하여 10 mL 이하로 농축한 다음, 필요에 따라 산 또는 염기 처리한 후 증류수로 3회 세척하여 무수황산나트륨으로 건조하였으며, 진공회전증발기로 2 mL까지 농축하였다.

산처리한 농축액은 정제 컬럼으로 불순물을 제거하였으며, 진공회전증발기를 사용하여 10 mL까지 농축한 후 질소가스로 100  $\mu$ L로 최종 농축하였다. 최종 농축액에 실린지 첨가용 표준물질을 100  $\mu$ L 가한 다음, GC/MS로 분석하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 매질 및 용매 종류에 따른 추출효율

#### 4.1.1 액상시료

액상시료 중 일반적으로 널리 사용되는 액/액 추출 방법을 도입하고 용매 종류에 따른 추출효율을 얻기 위해, PBDEs의 경우, n-헥산, 디클로로메탄, 디에틸에테르, 에틸아세테이트와 20% 아세톤(n-헥산, 디클로로메탄, 디에틸에테르, 에틸아세테이트) 등의 혼합용매를 이용한 회수율 실험을 수행한 결과(Table 6), PBDEs의 회수율은 사용한 용매의 종류에 따라 편차가 크게 나타났다. 디에틸에테르를 제외한 단일용매의 경우에는 에틸아세테이트, n-헥산 및 디클로로메탄 등의 평균회수율이 89~98%로 나타났으며, 이들 용매의 20% 아세톤 혼합용매의 평균회수율이 89~103%로 나타내었다. 특히 이들 용매 중 에틸아세테이트의 브롬화별 회수율이 71~115% 및 디클로로메탄이 60~108%로 다른 선정 용매에 비해 회수율의 편차가 적은 것으로 나타났다.

PBDEs의 경우 용매의 종류에 따라 회수율의 차이는 있으나, 일반적으로 브롬치환수가 증가하면 대체적으로 회수율이 증가하는 것을 볼 수 있는데 이러한 결과는 저브롬화물의 낮은 비점에 따른 손실과 관련이 있을 것으로 판단된다.



Table 6. Recoveries of PBDEs using liquid/liquid extraction

Br No.	IUPAC No.	Compound	Extraction sol.							
			Hexane	20% Acetone in Hexane	DCM	20% Acetone in DCM	Diethyl ether	20% Acetone in Diethyl ether	Ethyl acetate	20% Acetone in Ethyl acetate
1Br	1	2-	57.4	62.6	60.9	52.3	6.8	22.0	72.3	84.1
	2	3-	58.3	62.5	59.9	51.2	4.3	20.7	75.5	88.4
	3	4-	61.4	63.8	61.8	52.7	4.8	21.7	71.3	84.7
2Br	7	2,4-	79.2	78.2	71.2	65.1	21.3	31.9	79.8	93.8
	8	2,4'-	81.6	80.4	73.3	67.3	25.1	34.3	79.0	95.2
	10	2,6-	74.2	72.2	67.6	58.6	17.2	27.8	73.7	87.6
	11	3,3'-	80.7	80.3	70.8	68.3	22.8	32.6	77.5	93.1
	15	4,4'-	85.6	84.6	75.3	73.8	27.8	35.3	80.7	96.4
3Br	30	2,4,6-	104.1	103.2	85.5	91.6	138.2	42.2	89.0	106.9
	32	2,4',6-	109.0	109.0	88.3	97.2	119.1	47.1	94.3	111.7
	33	2',3,4-	108.5	109.3	88.4	97.0	149.3	48.4	94.6	110.8
	35	3,3',4-	112.5	114.0	92.2	102.8	75.5	50.7	97.7	116.0
	37	3,4,4'-	109.6	111.3	97.1	111.6	82.1	52.5	94.8	111.8
4Br	47	2,2',4,4'-	131.4	132.7	101.3	119.2	64.6	60.4	106.5	124.4
	49	2,2',4,5'-	124.4	124.1	96.2	112.2	58.1	55.0	100.3	116.2
	71	2,3',4',6-	120.3	120.0	94.0	106.3	75.8	69.6	108.4	126.7
	75	2,4,4',6-	127.8	130.6	95.9	113.0	53.6	49.9	112.1	126.3
5Br	99	2,2',4,4',5-	132.0	138.8	107.7	123.1	63.1	59.2	115.1	128.0
	100	2,2',4,4',6-	126.8	132.0	98.3	118.2	85.0	82.1	68.0	71.0
	105	2,3,3',4,4'-	93.1	91.1	71.2	85.7	63.9	58.1	108.2	122.0
	116	2,3,4,5,6-	133.3	131.3	100.6	120.2	62.1	57.8	71.4	69.9
	119	2,3',4,4',6-	71.4	69.9	71.4	69.9	0.0	24.0	71.4	69.9

## 4.1.2 고상시료

고상시료 중 PBDEs의 분석법을 확립하고자 속실렛 추출법을 이용한 용매종류별 회수율 실험을 수행하였다.

속실렛 추출은 고상 시료를 풍건한 후 24시간 이상 (5 cycle/hr) 추출하였으며, 용매별 추출효율은 PBDEs는 Table 7에 나타내었다.

Table 7. Recoveries(%) of PBDBs using soxhlet extraction(n = 4)

Br No.	IUPAC No.	Compound	Extraction solution	
			Acetone : Hexane(1:1)	DCM : Hexane(1:1)
1Br	1	2-MonobromoBDE	31.67	17.66
	2	3-MonobromoBDE	28.28	17.59
	3	4-MonobromoBDE	33.30	19.37
2Br	7	2,4-DibromoBDE	51.22	35.01
	8	2,4'-DibromoBDE	45.43	31.41
	10	2,6-DibromoBDE	49.97	32.50
	11	3,3'-DibromoBDE	28.67	19.70
	12	3,4-DibromoBDE	51.11	36.22
	13	3,4'-DibromoBDE	44.37	31.07
	15	4,4'-DibromoBDE	49.97	34.89
3Br	17	2,2',4'-TribromoBDE	60.97	44.73
	25	2,3',4'-TribromoBDE	56.76	42.44
	28+33	2,4,4'-TribromoBDE	61.79	45.69
		2',3,4-TribromoBDE		
	30	2,4,6-TribromoBDE	65.07	47.21
	35	3,3',4-TribromoBDE	55.15	41.06
37	3,4,4'-TribromoBDE	91.98	62.87	
4Br	47	2,2',4,4'-TetrabromoBDE	64.19	48.68
	49	2,2',4,5'-TetrabromoBDE	67.51	51.44
	66	2,3',4,4'-TetrabromoBDE	76.54	57.83
	71	2,3',4',6-TetrabromoBDE	59.71	44.84
	75	2,4,4',6-TetrabromoBDE	73.49	55.63
	77	3,3',4,4'-TetrabromoBDE	98.36	76.04
5Br	85+155	2,2',3,4,4'-PentabromoBDE	90.54	80.55
		2,2',4,4',6,6'-HexabromoBDE		
	99	2,2',4,4',5'-PentabromoBDE	75.79	63.08
	100	2,2',4,4',6-PentabromoBDE	68.70	54.62
	105+154	2,3,3',4,4'-PentabromoBDE	64.69	55.54
		2,2',4,4',5,6'-HexabromoBDE		
	116	2,3,4,5,6-PentabromoBDE	55.68	49.64
	119	2,3',4,4',6-PentabromoBDE	58.64	47.84
126	3,3',4,4',5-PentabromoBDE	55.63	54.62	
6Br	138	2,2',3,4,4',5'-HexabromoBDE	41.88	43.69
	140	2,2',3,4,4',6'-HexabromoBDE	72.59	72.69
	153	2,2',4,4',5,5'-HexabromoBDE	38.91	37.64
	166	2,3,4,4',5,6-HexabromoBDE	42.20	42.91

Table 7에 나타난 바와 같이 PBDEs의 경우 문헌 및 자료조사를 통해 속실렛 추출법에서 높은 회수율을 나타내는 용매로 알려진 아세톤 : n-헥산(1:1) 및 디클로로메탄 : n-헥산(1:1)을 6시간 추출한 결과, 브롬화 정도 및 브롬의 치환 위치에 따라 회수율이 다르게 나타났으며, 일반적으로 아세톤 : n-헥산(1:1)이 아세톤 : 디클로로메탄(1:1)의 경우보다 추출 효율이 높게 나타났다.

4.2 정제 컬럼 및 용출 용매별 결과

시료의 종류에 따라 다양한 정제방법이 사용되고 있으며, 고체상 시료의 정제방법으로 비교적 극성이 강한 고정상을 가진 플로리실(florisil), 실리카겔(silicagel) 및 알루미늄(alumina) 컬럼 방법이 많이 사용되고 있다. 이들은 비교적 비극성인 PBDEs 등의 화합물과 극성 방해물질의 분리에 매우 효과적이다. 본 연구에서는 환경 시료 중 정제과정에 대한 고찰을 위해 비교적 간편한 방법으로 정확하고 신속한 분석방법을 개발하기 위한 실리카겔, 알루미늄, 플로리실 정제과정 및 산·염기처리과정에 대한 실험을 수행하였다.

4.2.1 컬럼종류 및 용매별 용출특성 비교

문헌 및 자료를 조사한 결과 폴리브롬화비페닐에테르는 플로리실 및 실리카겔 컬럼 정제에서 n-헥산, 30%

디클로로메탄 등의 용출용매를 주로 사용하는 것으로 조사되었다. 이러한 자료를 토대로 컬럼 및 용출용매의 종류에 따른 주요 PBDEs의 용출패턴 및 회수율을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 문헌 및 자료조사를 통해 실리카겔(n-hexane 100 mL+30% dichloromethane(n-hexane), 30 mL), 알루미늄(n-hexane 100 mL) 및 플로리실(n-hexane 100 mL) 정제컬럼 및 용출 용매를 이용한 회수율을 조사한 결과, 폴리브롬화비페닐에테르류의 종류에 따라 차이를 나타내었다. 1 Br에서 3 Br의 저 브롬화물의 경우에는 실리카겔 컬럼 정제과정이 다른 컬럼 정제에 비해 높은 회수율을 나타내었으며, 4 Br에서 6 Br의 고 브롬화물에서는 알루미늄 컬럼 정제과정이 높은 회수율을 나타내고 있었다. 그러므로, 실리카겔, 알루미늄 및 플로리실 컬럼 정제과정에서 용출된 브롬화물의 회수율이 큰 차이를 나타내고 있어, 추후 전반적인 컬럼 정제에 대한 검토·보완이 필요할 것이다.

4.2.2 산·알카리 처리

시료 추출액 중의 산성 및 알카리성 불순물을 제거하기 위해 진황산(c-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2 mL) 및 수산화나트륨(1N NaOH, 10 mL)을 이용하여 산·알카리처리를 한다. 본 연구에서는 이들 처리 후 속실렛 추출에 따른 PBDEs의 회수율을 알아보기 위해 표준물질을 이용하

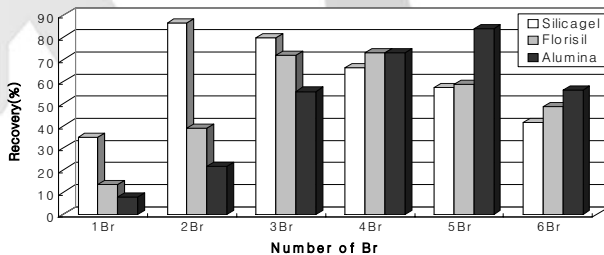


Fig. 2. Column cleanup recoveries of PBDEs.

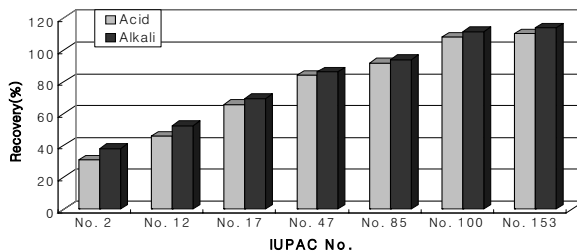


Fig. 3. PBDEs recoveries by acid and alkali treatment.

여 실험한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

산·알칼리 처리는 토양, 퇴적물 및 생체시료에 일반적으로 적용된다. 알칼리와 산화성 성분은 진한 황산으로 처리함으로써 제거하며, 이때 황산처리는 산층이 무색으로 남을 때까지 하며, 상대적으로 산성 불순물이 많은 시료는 KOH 또는 NaOH의 수용액으로 처리한다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 PBDEs를 산 및 알칼리 처리 함에 따라 회수율이 전체 평균 77% 및 81% 정도로 처리 효율이 나타났다. 그러므로 폴리브롬화비페

닐류의 경우에는 본 정제과정이 간단하고 많은 용량을 할 수 있는 장점은 있으나, 회수율에 영향을 줄 수 있으므로 이를 고려하여야 할 것이다.

4.3 검출한계

PBDEs의 검출한계는 수질시료 1 L 및 토양시료 10 g 을 추출 후 1 mL로 농축하여 S/N값이 2.5인 범위로 검출한계를 표현하였다. 내부표준물질로 phenanthrene-d<sub>10</sub> (400 ng) 을 사용하였으며, GC/MS-SIM mode로 측정하였다(Table 8).

Table 8. Method detection limits of PBDEs for water and soil samples

Br No.	IUPAC No.	Compound	MDL	
			Water (ng/L)	Soil (ng/g)
1Br	2	3-MonobromoBDE	5	0.5
2Br	12	3,4-DibromoBDE	5	0.5
3Br	17	2,2',4'-TribromoBDE	5	0.5
4Br	47	2,2',4,4'-TetrabromoBDE	10	1.0
5Br	85	2,2',3,4,4'-PentabromoBDE	10	1.0
	100	2,2',4,4',6-PentabromoBDE		
6Br	153	2,2',4,4',5,5'-HexabromoBDE	10	2.0
7Br	183	2,2',3,4,4',5',6-HeptabromoBDE	-	-

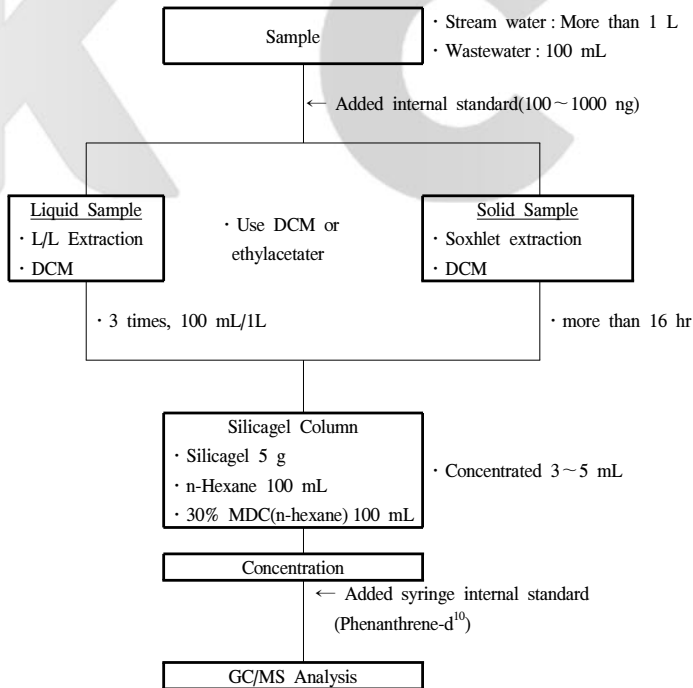


Fig. 4. Flowchart of PBDEs in water sample.

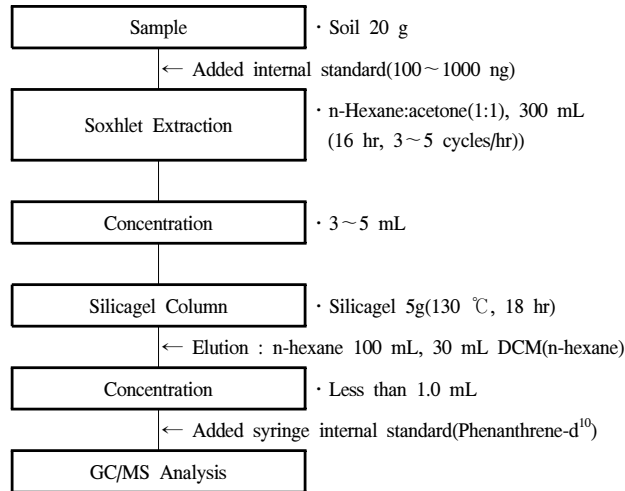


Fig. 5. Flowchart of PBDEs in soil sample.

4.4 환경시료 중의 PBDEs 분석방법

환경 중에서 채취된 수질 및 토양시료에 대하여 본 연구에서 확립된 시험법을 적용한 결과, PBDEs 모두 검출되지 않았다. 브롬화 난연제의 분석방법은 국제적으로도 아직 완전하게 정립되어 있지 않는 상태이며, 추후 새롭게 발전되는 분석방법을 적절하게 추가하여 지속적으로 시험방법을 개선하여야 할 것이다. 다음의 Fig. 4에 나타난 바와 같이 수질시료 중의 PBDEs는 디클로로메탄 또는 에틸아세테이트를 이용하여 액/액 추출하고, Fig. 5에서 보는바와 같이 토양 시료는 풍건 후 n-헥산 : 아세톤(1:1) 용매로 16시간 이상 속실텍 추출 한 후 실리카겔 정제를 후 GC/MS로 분석하는 방법을 제시하였다.

5. 결론

최근 새로운 환경오염물질로 부각되고 있는 미규제 오염물질 중 브롬화 난연제의 관리를 위해 PBDEs에 국내·외 사용 및 관리현황이 조사 등이 이루어졌으며, 아직 정립되지 않은 브롬화 난연제의 시험분석방법을 국내 여건에 맞게 확립하기 위해 수질 및 토양 등 환경시료에 적용·확립하여, 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. PBDEs의 검출한계는 수질 시료가 5.0~10.0 pg/L로 나타났으며, 토양시료는 0.5~2.0 ng/g이었다.
2. 수질시료의 용매별 추출효율은 디에틸에테르를 제

외한 단일용매의 경우에는 에틸아세테이트, n-헥산 및 디클로로메탄 등의 평균회수율이 89~98%로 나타났으며, 이들 용매의 20% 아세톤 혼합용매의 평균회수율이 89~103%로 나타내었다.

3. 속실텍 추출법에서는 브롬화 정도 및 브롬의 치환 위치에 따라 회수율이 다르게 나타났으며, 아세톤 : n-헥산(1:1)이 아세톤 : 디클로로메탄(1:1)의 경우보다 추출 효율이 높게 나타났다.

참 고 문 헌

1. IPCS, Environmental Health Criteria 192, "Flame Retardants: A General Introduction", WHO Geneva, 1997.
2. IPCS, Environmental Health Criteria 152 and 162, WHO Geneva, 1994.
3. IPCS, Environmental Health Criteria 172. "Tetrabromobiphenol A and Derivatives", WHO Geneva, 1995.
4. ICES, ACME Report, "Polybrominated Biphenyls and Diphenylethers", 1999. (www.ices.dk/committe/acme/1999/99report/ann-4.pdf)
5. 박정규외, 방염제의 환경위해성 평가 및 대응방안 연구, 한국환경정책·평가연구원, 2001
6. Swedish EPA, "Brominated Flame Retardants", Report 5065, Stockholm, Sweden, 2000.
7. Danish EPA, "Action Plan for Brominated Flame

- Retardants", 2001.
8. Danish EPA, "Brominated flame retardants : substance flow analysis and assessment of alternatives", 1999
  9. BSEF, "An Introduction to Brominated Flame Retardants", 2000.
  10. CIS Chem. Com., "국내 난연제시장 및 환경규제 현황", 1997.
  11. P. Hedemalm, A. Eklund, R. Bloom & J. Haggstrom, Brominated Flame Retardants, IEEE, 203 (2000).
  12. 환경부, 화학물질 유통량조사(1998~2000).
  13. M. Bjerregaard, Responce of the European Commission to questions asked by Mr D. Eisma in the European Parliament (E 3004/98 NL, 1 December), 1998.
  14. B. Jansson, R. Andersson, L. Asplund, A. Bergman, K. Litzen, K. Nylund, L. Reutergardh, U. Sellstrom, U. B. Uvemo, C. Wahlberg, and U. Wideqvist, Multiresidue method for the gas chromatographic analysis of some polychlorinated and polybrominated pollutants in biological samples. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **340**(7), 439(1991).
  15. K. Nylund, L. Asplund, B. Jakobsson, P. Jonsson, K. Litzen and U. Sellstorm, Analysis of some polyhalogenated organic pollutants in sediment and sewage sludge, *Chemosphere*, **24**(12), 1721(1992).
  16. D. Meyronite, A. Bergman and K. Noren, Analysis of polybrominated diphenyl ether in human milk, *Organohalogen Compounds*, **35**, 387(1998).
  17. P. Haglund, D. R. Zook, H-R. Buser & J. Hu, Identification and quantification of polybrominated diphenyl esters and methoxy-brominated diphenylethers in Baltic biota, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 3281(1997).
  18. A. M. C. M. Pijnenburg, J. W. Everts, J. de Bore and J. P. Boon, Polybrominated biphenyl and diphenylether flame retardants: Analysis, toxicity, and environmental occurrence, *Reviews of Environ. Cont. & Toxi*, **141**, 1-26(1995).
  19. T. Takasuga, T. Inous, E. Ohi and N. Umetsu, Identification of polybrominated diphenylethers as possible interferences in dioxin analysis by HRGC-HRMS, *Organohalogen Compounds*, **23**, 81-84(1995).
  20. C. Thomsen, E. Lundanes and G. Becher, A Simplified method for determination of tetra bro mo bisp-phenol A and polybrominated diphenyl ethers in human plasma and serum, *J. Sep. Sci.*, 24(2001).