

제품폐기물 중 폴리브롬화에테르류 (PBDEs) 분석방법 비교 연구

신선경^{1*} · 김형섭² · 전태완³ · 김태승³ · 김종하³ · 이정아³

¹국립환경과학원 환경측정기준부, ²한국환경자원공사 기술센터,

³국립환경과학원 환경진단연구부

(2007. 2. 2. 접수, 2007. 2. 26. 승인)

Evaluation of analytical method for polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in manufactured products waste

Sun Kyoung Shin^{1*}, Hyoung Seop Kim², Tae Wan Jeon³, Tae Seung Kim³,
Jong Ha Kim³ and Jeong Ah Lee³

¹National institute of Environmental Research, Environmental Measurement Standards Department

²Korea Environment & Resources Corporation

³National institute of Environmental Research, Environmental Diagnostics Research Department

(Received February 2, 2007; Accepted February 26, 2007)

요약: 본 연구에서는 폴리머 재질로부터 시료를 분리하기 위하여 속실렛 추출방법과 용해-침전법이 적용되어졌다. 속실렛 추출의 경우 DCM, Toluene, THF, Acetone/Hexane (1:4, v/v)의 용매가 높은 효율을 나타내는 반면, ethyl ether, acetone/ethyl ether (1:4, v/v), acetone/hexane (1:1, v/v), DCM/hexane (1:1, v/v) 용매는 낮은 효율을 보였다. 용해-침전 방법의 경우 용해를 위해 사용된 용매에 따른 차이는 없었다. 다층실리카겔 컬럼과 플로리실 컬럼의 분획실험 결과 각각 hexane 250 mL와 70 mL로 최적 용래량이 결정되었다. 실제 폐 플라스틱 분석 결과 N.D.~1028 ppm인 것으로 조사되었다.

Abstract: In this study, soxhlet extraction and dissolution-precipitation method are used for separating analyte from polymer materials. In soxhlet extraction efficiency test, it has been found that the DCM, Toluene, THF, and mixtures Acetone/Hexane (1:4, v/v) gave good extraction efficiency, while the use of the ethyl ether, acetone/ethyl ether (1:4, v/v), acetone/hexane (1:1, v/v), DCM/hexane (1:1, v/v) resulted in significantly lower values. In case of dissolution-precipitation method, there is no considerable difference with used different dissolving solvent. The elution amount of multi layer silica and Florisil column were determined with hexane 250 mL and 70 mL of hexane, respectively. Range of PBDE in real waste plastics was N.D.~1,028 ppm.

Key words : PBDEs, Soxhlet, Dissolution-precipitation, waste, polymer material

1. 서 론

브롬화디페닐에테르류(Polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)는 화재의 위험을 줄이기 위해 페인트,

도료, 플라스틱 등 다양한 제품에 사용된 대표적인 난연제 중에 하나이다. 이러한 제품들이 폐기물의 형태로 환경 중에 유입하게 될 때, 브롬화오염물질(polybrominated pollutants)들은 환경 중으로 쉽게 유

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)32-560-7175 Fax : +82-(0)32-568-2039

E-mail: shinsun@me.go.kr

출되어질 수 있으며, 최근 연구들은 지난 30여년 사이에 다양한 환경 매체에서 BDE47, BDE99, BDE100, BDE153, BDE154의 농도가 증가하고 있다는 사실을 보여주고 있다.^{1,2}

PBDEs는 용해도와 증기압력이 매우 낮기 때문에 이들 화합물들이 환경에 유출되었을 때 이들 화합물들은 쉽게 토양이나 저질 입자에 흡착하게 되고 먹이사슬을 통해 생태계로 유입된다. 환경매체들을 대상으로 한 PBDE의 분석방법은 많이 보고된 바가 있으나,^{3,5} 제품 시료를 대상으로 한 문헌은 미흡한 실정이다. 환경시료와 제품시료 분석에는 많은 차이가 있을 수 있으며, 제품시료의 경우 (1) 검출농도가 1000 ppm 내외로 환경시료에 비해 매우 검출 농도가 매우 높고 (2) 방해물질로 작용하는 폴리머와의 분리가 어려운 점을 차이점으로 들 수 있다. 제품 중 PBDEs 분석은 "IEC 111/2/NP"⁶와 한국산업규격 KS M 1061,⁷ KS M 1066,⁸ 일본 JIS C 0950⁹ 등에서 찾아볼 수 있으며, 국내에서도 일부 전기전자 제품 및 폐기물에 대한 연구가 수행 중에 있다.¹⁰

PBDEs 분석방법은 다이옥신류나 PCBs 등과 같은 잔류성 유기오염물질 (persistent organic pollutants)의 분석방법과 유사하며; (1) 샘플매트릭으로부터의 추출 (2) 방해물질을 제거하기 위한 추출물 정제 (3) 최종 기기분석 등의 과정으로 이루어진다.

기기분석의 경우 전자충격(electron impact, EI) 이온화 방식의 고분해능 질량분석기(high resolution mass spectrometry, HRMS)가 할로겐족 화합물의 분석에 있어서 고감도로 가장 선택적인 분석방법이나, 고비용과 운전이 어렵기 때문에 저분해능 질량분석기 (low resolution mass spectrometry, LRMS)가 권장되고 있다.³ 이밖에도 부화학적이온화 (negative chemical ionization, NCI) 방법이 사용되어질 수 있으며, GC 주입방법은 할로겐족 화합물의 경우 splitless 주입방법이 주로 사용되어지고 있다.¹¹

본 논문에서는 일반적으로 사용되어지는 전자충격 이온화 방식의 저분해능 질량분석기를 이용하여 splitless 주입방식의 기기분석방법을 동원하여 전처리 방법에 초점을 맞추어 추출방법과 정제 방법의 차이에 따른 효과적인 분석방법을 찾고자 하였다. 본 연구의 목적은 제품 폐기물 중 PBDEs 분석방법을 비교평가하는데 있으며, 이러한 목적을 달성하기 위하여 CRM (certificated reference material)을 이용하는 방법이 가장 유효하나 현재까지 폴리머 재질을 대상으로 한 CRM이 존재하지 않기 때문에 PBDEs를 함유한

상업용으로 제조한 4가지 재질의 플라스틱 제품을 가지고 분석방법을 고찰하였으며, 실제 미지의 폐플라스틱 7종을 분석비교 하였다.

2. 분석방법

2.1. 플라스틱 재질

분석방법을 확립하기 위하여 네 종류의 플라스틱 샘플들이 사용되어졌다. 이러한 플라스틱 샘플들은 PBDEs가 인위적으로 포함된 상업용 폴리머 제품들로 HIPS(High Impact Polystyrene), PP(Polypropylene), PC(Polycarbonate), ABS (Acrylonitrile Butadiene Styrene) 등으로 각각 이루어진 것을 사용하였다. 서로 다른 폴리머 샘플들에서의 PBDEs 농도의 차이를 알 수 없기 때문에 결과값들을 상대적인 비율값으로 나타내었다.

2.2. PBDEs 분석

분석대상 화합물질은 IUPAC No. 15, 28, 47, 99, 100, 138, 153 등의 3~7브롬화디페닐에테르류를 대상으로 하였다. 본 연구에서는 속실렛 추출법과 용해-침전 방법이 전처리방법으로 사용되어졌다. 다양한 용매에 대하여 불용성을 나타내는 재질에 대해서만 속실렛 추출방법이 사용되어졌으며, 속실렛 추출이전에 냉동밀러를 이용하여 동결된 상태에서 1 mm 이하로 잘

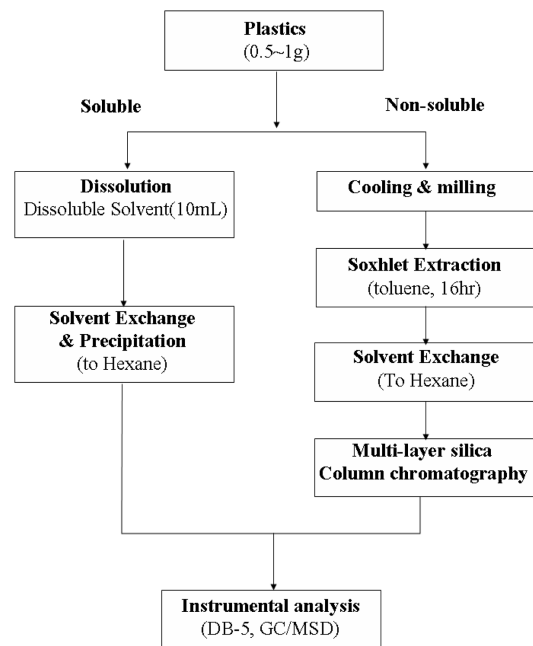


Fig. 1. Clean-up procedure of plastic samples.

계 분말화 하였다. DCM (methylene chloride), n-hexane mixture, toluene, THF (tetrahydrofuran) 등의 서로 다른 용매를 사용하여 16시간 이상 추출을 실시 하였으며, 추출 직전 정제용 표준물질로 ¹³C₁₂ labeled 3, 3', 4, 4'-tetrabromodiphenyl ether 25 ng을 첨가하여 회수율을 측정하였다. 추출액을 n-hexane으로 용매 전환 후 다층 실리카 컬럼으로 정제한 다음 GC/MSD로 분석하였다. 용해-침전방법의 경우, 폴리머에 따라 THF, chloroform, DCM, toluene 등의 권장되는 용매를 사용하였다.⁶⁻⁹ 0.5~1 g 정도의 시료 분말을 용해 가능한 용매 10 mL 에 용해시킨 후 정제용 표준물질로 ¹³C₁₂ labeled 3, 3', 4, 4'-tetrabromodiphenyl ether 25 ng 을 첨가한 후 상온에서 하루 동안 방치시켜 완전 용해시켰다. 그리고 n-hexane을 조금씩 첨가하면서 질소를 불어줌으로써 용매 전환을 실시하였다. 용해되었던 폴리머 재질은 석출과 동시에 침전하게 되고 상등액만을 취하여 다층 실리카 컬럼으로 정제 한 다음 GC/MSD로 분석하였다. 정제 절차를 Fig. 1에 나타내었다.

2.3. 가스 크로마토그래피-질량 스펙트로메트리
 기기분석에 사용된 장비는 고분해능 가스 크로마토그래피/저분해능 질량 스펙트로메트리 (HRGC/LRMS, Aglient HP6890/HP5973A, EI Ionization Mode)를 SIM(Selected Ion Monitoring) 방식으로 운영하였다. DB-5(15 m×0.25 mm×0.2 μm) 컬럼을 사용하였으며, 오븐 승온 프로그램 및 질량수 등은 IEC 111/2/NP⁶ 분석방법을 참조하였다.

3. 결과 및 고찰

PBDEs 분석방법은 문헌마다 분석대상 물질 및 전처리과정, 분석기기 등이 서로 상이한 부분이 많으며, 환경시료이나 제품시료이나에 따라 전처리 과정이 크게 달라질 수 있다. Table 2에 PBDEs 분석방법을 비교하여 나타내었다. 본 연구에서는 대상 시료가 폐 플라스틱으로, 환경매체를 제외한 폴리머재질과 융합 또는 혼합되어있는 상태의 PBDEs 분석만을 목적으로

Table 1. Instrumental operating conditions

Items	Operation Conditions				
GC/MS Model	HP6890/HP5973A				
Injector	250°C				
Column	DB-5HT(15 m×0.25 mm×0.1 μm) 110°C(1 min, 40°C/min)→200°C(4.5 min, 10°C/min)→25°C(15 min)				
Source Temperature	250°C				
Carrier Gas	He, 1 mL/min				
Injection Mode	splitless				
Ion Monitoring Mode	SIM				
	Tri	Te	Pe	Hx	Hp
Quantification Ions	245.9	325.8	403.7	483.7	561.6
Confirmation Ions	407.1	485.8	563.6	643.7	721.5

Table 2. Comparison of analytical method in each standard method

Item	USEPA Test Method 1614	IEC 111/2/NP	JIS C 0950	KS M 1061
media	Water, Soil, Sediment, Tissue	Electrotechnical Products	sediment, waste TV case, Tissue	Electrotechnical Products
Extraction	SPE, SFE, CLLE Soxhlet	Dissolution/Precipitate, Soxhlet	Soxhlet, ASE Alkali treatment	Dissolution/Precipitate, Soxhlet
Clean-up	Sulfuric acid treatment, GPC, Silca gel, Florisil, Alumina column	Sulfuric acid treatment Acid modified silica gel column	DMSO treatment Multi-layer silica gel	Sulfuric acid treatment Acid modified silica gel column
Instrumental Analysis	>Resolution 5,000 HRGC/HRMS.	HRGC/LRMS HPLC/UV	>Resolution 12,000 HRGC/HRMS	HRGC/LRMS HPLC/UV
Labeled Standard	BDE-52L, 138L, 139L PCB-52L, 138L	BDE-139L Phenanthrene D ₁₀	no mentioned but recommendation	BDE-139L Phenanthrene D ₁₀
Quantification	Isotope dilution Standard	External Standard	Isotope dilution Standard	External Standard

하였다. 환경 시료와 같이 미량 수준으로 검출해내는 방법과는 달리 제품 중 분석방법은 폴리머로부터 분석물질을 분리시키는 것이 분석절차에 있어서 가장 중요하게 작용하게 된다. 제품시료 중의 PBDEs 분석 방법은 플라스틱 재질에 따라 (1) 속실렛 추출과 (2) 전용해방법, (3) 용해-침전방법으로 나뉠 수 있다. 본 연구에서는 이 세 가지 분석방법을 적용하여 최적의 분석방법을 찾고자 하였으나, 전용해방법을 적용한 결과 모든 용해 가능한 시료에서 n-hexane으로 용매 전환 시 폴리머의 침전현상이 일어나서 용해방법을 적용할 수 없었다.

3.1. 분석 방법 확립

PBDEs 분석방법을 확립하기 위하여 (1) 추출 부분과 (2) 정제부분으로 크게 두 가지 부분으로 나누어 고찰하였다. 첫 번째로 추출과정은 용해 여부에 따라 용해가 가능한 폴리머에서는 용해-침전법으로, 용해가 되지 않은 폴리머에서는 냉동밀러를 이용하여 입자화한 후 속실렛 추출하는 방법이 사용되어졌다.

3.1.1. 속실렛 추출 방법

전용해가 이루어지지 않는 플라스틱 재질의 시료를 대상으로 서로 다른 용매를 사용하여 다양한 용매에 따른 추출 효율을 비교하였다. 본 연구에서 사용된 용매 및 혼합비율은 국립환경과학원(2001)¹²을 참조하였다. 서로 다른 용매를 사용하여 속실렛 추출 효율을 비교한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Ethyl ether, acetone/ ethyl ether (1:4), acetone/hexane (1:1), DCM/hexane (1:1) 등은 낮은 추출효율을 나타내는 반면, DCM, toluene, THF, acetone/hexane (1:4) 등에서 비교적 높은 효율을 나타내었다. 이밖에도 추출 효율에 영향을 미칠 수 있는 인자들은 추출물의 입경 크기와 PBDEs가 폴리머에 단순 혼합된 형태이나 혹은 용해된 형태이나에 따라 달라질 수 있으나, 이 부분은 별도의 고찰을 실시하지는 않았다.

3.1.2. 용해-침전 방법

폴리머의 재질에 따라 사용된 선택적 용매에 용해된 폴리머들은 컬럼 크로마토그래피 정제 작업을 위해 n-hexane과 같은 비극성 용매로 용매전환이 이루어졌다. 용해과정에서 폴리머가 완전 용해되지 않을 때에는 용해-침전법을 적용하지 않고, 속실렛 추출법을 적용하여 검토하였다. 폴리머가 용해된 용매를 n-hexane으로 용매전환을 실시한 결과 대부분의 용매에

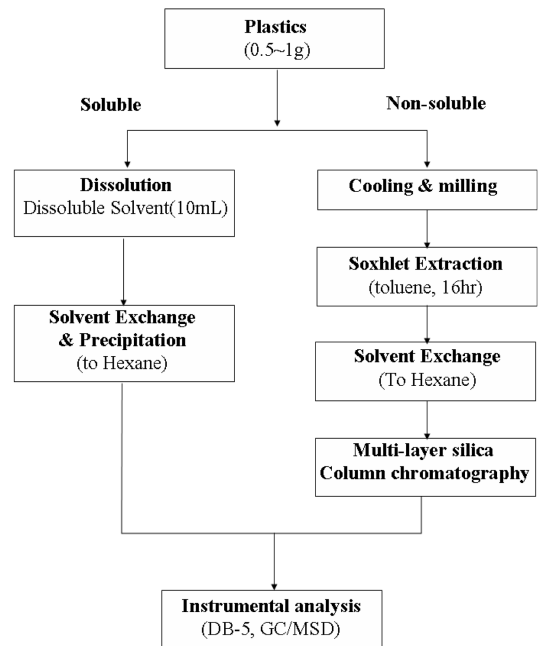


Fig. 2. Comparison of the effect of solvent on the soxhlet extraction from PP and HIPS polymer material.

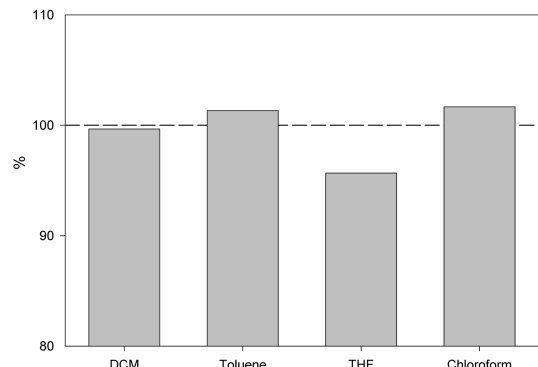


Fig. 3. Comparison of the effect of solvent on the dissolution-precipitation from PC polymer material.

서 폴리머가 다시 석출되어 침전되었다. 침전물은 필터링하여 제거하고 상등액은 다층실리카겔 컬럼을 실시하였다. 각 용매에 따른 효율을 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서와 같이 폴리머 용해를 위해 사용된 각 용매에 따른 효율의 커다란 차이는 보이지 않고 있었다. 각 용해 용매에 따라 효율이 달라지는 원인은 각 용매에 용해된 폴리머가 다시 석출되는 과정에서 분석 대상물질인 PBDEs가 폴리머에 결합 혹은 혼합된 형태로 동시에 석출될 수 있다는 점을 들 수 있다. 그러나 이러한 현상은 용매의 차이에 따라 커다란 차

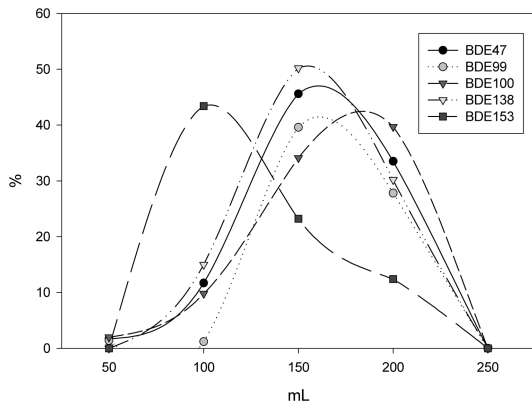


Fig. 4. Results of fraction test on multi layer silica.

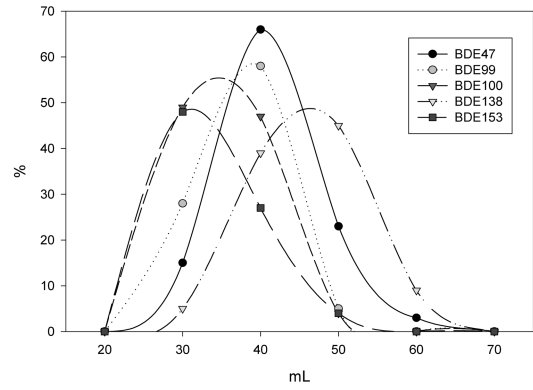


Fig. 5. Results of fraction test on Florisil column.

이를 보이지는 않고 있으며, 용해-침전법을 적용할 경우 이와 같은 현상으로 인해 분석 오차가 발생할 수 있으나 분석 대상물질의 검출 농도가 수천 ppm 혹은 % 단위의 높은 농도임을 감안할 때 규제농도를 검출하는데 있어서 커다란 영향을 주지 않을 것으로 판단되어졌다.

3.1.3. 컬럼 정제

폴리머 재질로 이루어진 제품 시료를 속실텐 추출법 혹은 용해-침전법으로 분석 가능한 액상 형태로 전

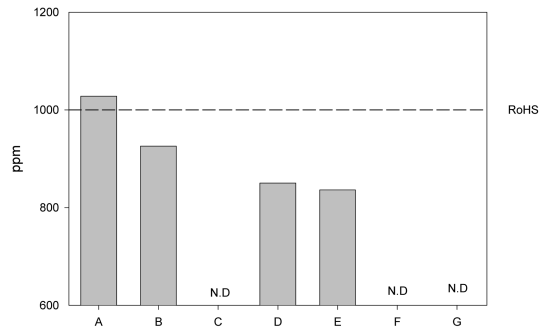
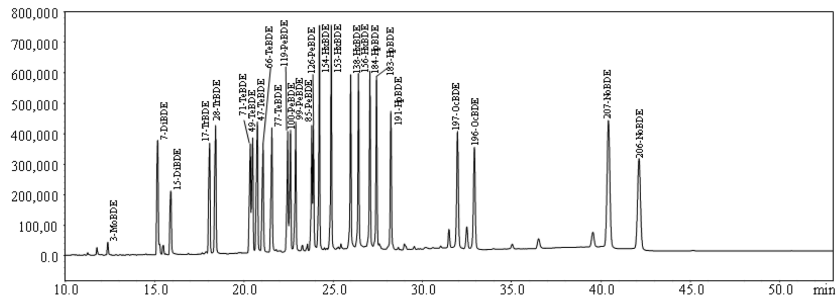
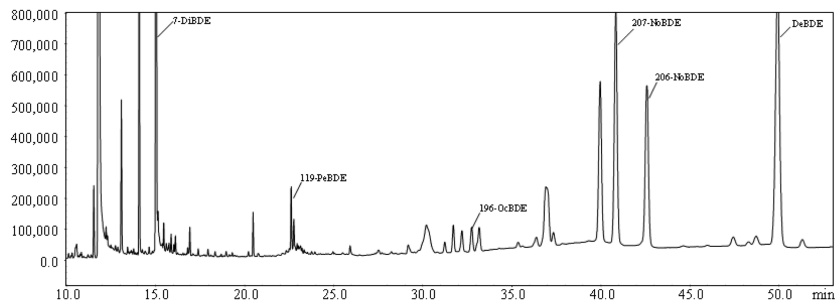


Fig. 6. Concentration of PBDEs in waste plastics.



(a)



(b)

Fig. 7. Chromatogram of (a) standard and (b) plastic waste sample.

환한 다음 분석액을 실리카 컬럼을 이용하여 방해 성분을 제거 하였다. (1) 산/염기/중성 실리카로 이루어진 다층실리카 컬럼과, (2) 중성 실리카만을 이용한 실리카겔 컬럼 및 (3) 플로리실 컬럼을 이용하여 각 컬럼 별 정제효율을 고찰하였다. 이들 컬럼의 정제 효율은 동일한 시료를 분취하여 서로 다른 컬럼에 적용한 후 기기분석을 실시하여 크로마토그램상에서 좋은 피크 분리도를 갖는 컬럼을 선정하였다. 각 컬럼 크로마토그래피 정제에 사용된 실리카의 양 및 용출용매 혼합비율 등은 기존 분석방법^{6,9,13} 등을 참고하였고, 정확한 용출 용매량을 결정하기 위하여 분획 실험이 이루어졌으며, 분획 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 다층 실리카겔 컬럼의 경우 n-hexane으로 250 mL에서, 플로리실 컬럼의 경우 n-hexane으로 70 mL에서 최적의 용매량을 설정할 수 있었다.

3.2. 폐 플라스틱을 이용한 적용성 검토

제품 재질별로 7건의 제품폐기물 (PS 1건, ABS 2건, PBT 1건, PC 2건 HIPS 1건)을 확보하여 속실렛 추출방법 및 용해-침전법으로 추출 후 다층 실리카겔 컬럼으로 정제하여 분석하였다. 시료분석 결과 검출농도 범위는 10~1,028 ppm 이었으며, 동일 재질의 시료도 사용 용도에 따라 검출농도에 큰 차이를 나타내었다. 또한, 7건의 시료 중 1건의 시료를 제외한 6건의 시료가 모두 유럽연합의 유해물질규제지침 (RoHS, Restriction of Hazardous Substances) 규제기준인 1000 ppm 이내인 것으로 나타났으나, 1건의 시료는 규제기준 이상으로 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서 제품 폐기물 중 폴리브롬화디페닐에테르류 (PBDEs) 분석방법을 비교·고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 연구에서는 속실렛 추출 방법과 용해-침전법을 이용한 두가지 분석방법을 적용하였으며, 각 분석방법마다 서로 다른 용매를 사용하여 추출 효율을 비교하였다.

2. 속실렛 추출방법에서는 사용되는 추출 용매에 따라 다소 효율의 차이를 보였으며, DCM, toluene, THF,

acetone/hexane(1:4) 등의 용매에서 비교적 높은 효율을 나타내었다.

3. 용해-침전법에서는 사용되는 용매에 따른 커다란 효율의 차이를 보이지는 않았으며, 침전과정에서 오차가 발생할 수 있으나 분석치에는 커다란 영향을 주지 않을 것으로 판단되었다.

4. 속실렛 추출방법과 용해-침전법 모두 컬럼 정제 과정을 거쳐 방해성분을 제거하였으며, 정확한 용매량을 결정하기 위하여 분획 실험이 이루어 졌다. 다층실리카겔 컬럼의 경우 n-hexane 250 mL에서, 플로리실 컬럼의 경우 n-hexane 70 mL에서 최적의 용매량을 설정 할 수 있었다.

5. 위와 같은 조건으로 실제 폐 플라스틱 폐기물을 대상으로 적용성 검토를 실시한 결과, 검출농도 범위는 10~1,028 ppm으로 나타났다.

참고문헌

1. D. Herzke, U. Berger, R. Kallenborn, T. Nygard and W. Vetter, Chemosphere, **61**, 441-449 (2005).
2. R.A. Hites, Environ. Sci. Technol., **38**, 945-956 (2004).
3. T. Hyotylainen and K. Hartonen, Trends Anal. Chem., **21**, 13-29 (2002).
4. K. Saito, A. Sjodin, C.D. Sandau, M.D. davis, H. Nakazama, Y. Matsuky and D.G. Patterson, Chemosphere, **57**, 373-381 (2004).
5. V. Yusa, O. Pardo, A. Pastor and M de la Guardia, Analytica Chimica Acta **557**, 304-313 (2006).
6. EIC, '111/2/NP', Italy, 2004.
7. 한국표준협회, 'KS M 1061', 2005.
8. 한국표준협회, 'KS M 1066', 2005.
9. 일본표준협회, 'JIS C 0950', 2005.
10. 국립환경과학원, '지정폐기물 중 신규 유해물질의 항목설정 및 시험방법 확립에 관한 연구 (III)', 2005.
11. J. de Boer and W.P. Cofino, Chemosphere, **46**, 625-633 (2002).
12. 국립환경연구원, '미규제 미량유기오염물질 분석법 개발에 관한 연구(III)', 2001.
13. EPA Test Method 1614, USA, 2003.