

브롬화난연제 및 브롬화다이옥신류의 연구동향

권명희★ · 송기봉 · 강영렬 · 황승률 · 신선경 · 김금희¹ · 박진수 ·

김수진² · 이수영 · 김동훈 · 정광용

국립환경과학원 유기물질분석연구과, ¹측정기준연구과, ²환경노출평가과

(2008. 9. 29. 접수, 2008. 10. 29. 승인)

Current status of brominated flame retardants (BFR) and polybrominated dibenzo-p-dioxins and furans (PBDDs/PBDFs)

Myung-Hee Kwon★, Ki-Bong Song, Yung-Ryul Kang, Seung-Ryul Hwang, Sun Kyoung Shin, Kum-Hee Kim¹, Jin Soo Park, Sue-Jin Kim², Su-Yung Lee, Dong-Hoon Kim and Kwang-Yong Jung

National Institute of Environmental Research, Organics Analysis Division,

¹Measurement Standard Division,

²Environmental Exposure Assessment Division, Incheon 404-708, Korea

(Received September 29, 2008, Accepted October 29, 2008)

요 약: 우리 생활주변에서 사용하고 있는 화학물질의 연소과정을 차단하거나 지연시키기 위해 사용되고 있는 다양한 종류의 난연제 중 브롬화난연제는 가격이 저렴하고 가격에 비하여 성능이 우수하여 많이 사용되고 있으나, 제품에 첨가하거나 반응시키는 과정에서 제품 중에 부산물로 브롬화다이옥신의 생성원인물질로 많은 관심을 보이고 있다. 현재 브롬화난연제의 위해성에 대한 많은 연구가 추진되고 규제가 강화되고 있으나, 브롬화다이옥신류는 전처리 과정 중에 빛에 의해 광분해되고, 분자량이 커서 GC (Gas Chromatograph)로 분리하는데 어려움이 많아 연구가 많이 이루어지지 않은 실정이다. 따라서 현재 관심이 대두되고 있는 브롬화난연제와 비의도적 부산물로 생성되는 브롬화다이옥신류의 일반적인 현황, 관리동향, 생성 경로, 잔류농도, 분석방법 등 최근의 연구동향에 대하여 조사하였다.

Abstract: Brominated flame retardants (BFRs) are chemical compounds that inhibit the combustion of organic materials by scavenging free radicals that would otherwise encourage the spread of flames. These compounds are found in a wide variety of materials including paints, plastics, textiles, furniture and electronics. Mounting evidence, however, suggests that the non-reactive BFRs can easily leach into the environment and pose significant environmental and health concerns. PBDDs/PBDFs are often formed in the process of manufacturing brominated flame retardants and from the combustion of waste products containing flame retardants BFR. Therefore, this paper describes the general characteristics, management status, residual concentration in environments and analytical method.

Key words: Flame retardant, BFR, Brominated dioxins/furans

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)32-560-7378 Fax : +82-(0)32-562-7330

E-mail : kwonhee@me.go.kr

1. 서 론

우리의 생활주변에서 널리 사용되고 있는 플라스틱류는 가볍고, 성형이 쉬워 TV, 컴퓨터 등 가전제품, 자동차, 건축용자재 등으로 널리 사용되나, 탄소, 수소, 산소의 유기물질로 구성되어 있어 화재시 연소가 쉬우므로 화재시 위험을 방지하기 위하여 플라스틱에 난연제(flame retardants)를 첨가시켜 사용되고 있다. 난연제는 성분에 따라 유기계, 무기계가 있으며 그 중 브롬화난연제(brominated flame retardants, BFRs)는 가격이 저렴하고 가격에 비하여 성능이 우수하여 가장 광범위하게 사용되고 있다.^{1,2} 그러나 브롬화난연제 중 PBBs(polybrominated biphenyls)는 이미 70년대 말부터 발암성이 확인되어 사용중지된 상태이며, PBBs에 비하여 비교적 안정하다고 알려진 난연제들도 위해성이 확인되어 국가별로 penta-BDE(pentabrominated diphenylether), octa-BDEs(octabrominated diphenylether), TBBPA(tetrabromobisphenol A) 등에 대하여 사용을 제한하고 있는 실정이다. 이에 우리나라에서도 2006년 2월부터 penta-, octa-BDEs를 취급제한금지물질로 지정하고 제조, 수입, 사용 등을 금지하였다. 그러나 경제성 및 성능면에서 브롬화난연제를 대체할 수 있는 물질을 찾기 어려워 TBBPA 및 deca-BDEs 등이 여전히 많이 사용되고 있는 실정이다. 또한, 브롬화난연제 제조과정, 브롬화난연제를 함유하고 있는 폐플라스틱의 재활용 과정 및 폐가전제품의 소각 등에서 비의도적인 부산물로 브롬화다이옥신류(PBDDs/PBDFs)가 생성되는 것으로 알려져 있어 이러한 BFRs의 다양한 사용과 소비량의 증가는 대기, 수질, 토양, 퇴적물 등 환경 중에 산재하며,^{3,5} 브롬화오염물질(polybrominated pollutants)들은 환경 중으로 쉽게 유출되어질 수 있으며, 최근 연구들은 지난 30여년 사이에 다양한 환경 매체에서 BDE47, BDE99, BDE100, BDE153, BDE154의 농도가 증가하고 있다는 사실을 보여주고 있다.^{6,7}

또한 브롬화다이옥신류는 염화다이옥신과 독성을 나타내는 메커니즘이 유사한 것으로 알려져 있어,^{8,9} WHO에서는 독성의 잠재력에 대한 가능한 데이터들을 고려하여 염화다이옥신류 동질체의 독성등가계수를 사용함이 타당한 것으로 보고하고 있다.^{8,10,11}

따라서 현재 관심이 대두되고 있는 브롬화난연제와 이의 2차 비의도적 부산물로 생성되는 브롬화다이옥신류에 대하여 일반적인 현황, 관리동향, 생성 경로, 잔류농도, 분석방법 등 최근의 연구동향에 대하여 조

사하였다.

2. 브롬화물의 개요

2.1. 브롬화난연제

2.1.1. 난연제 종류

난연제는 플라스틱, 폴리머, 수지, 섬유, 페인트 등에 화재위험을 방지하기 위하여 널리 사용되고 있는 물질로, TV, 컴퓨터, 자동차 시트, 직물류 제조 등 산업체에서 폭넓게 사용되고 있으며, 성분에 따라 유기계와 무기계로 분류되는데 유기계는 브롬화난연제, 염소화난연제(chlorinated flame retardants), 유기인난연제(organophosphorous flame retardants) 등이 있으며, 무기성난연제(inorganic flame retardants)는 수산화알루미늄, 안티몬계, 수산화마그네슘 등으로 구분된다.

그 중 브롬화난연제는 가격이 저렴하고 가격에 비하여 성능이 우수하여 가장 광범위하게 사용되는 대표적인 난연제이며, 브롬화난연제에는 브롬의 함량이 약 50~85%로 매우 높다.¹² 이는 브롬화난연제가 많이 포함된 폐전기전자제품의 소각시 할로겐화다이옥신류의 생성이 높아질 수 있으며, 실제 Tasaki 등¹⁰에 의하면 도시폐기물(브롬 38~68 mg/kg함유)에 폐전기전자제품을 12% 혼합하여 악조건에서 소각하였을 경우 혼합후 연료중 브롬의 농도는 300~2,700 mg/kg이었으며, 연료중의 브롬 함유율과 배출가스 중의 할로겐화다이옥신류의 농도간에 상관성이 높은 것으로 보고하였다.

브롬화난연제의 종류에는 이미 사용금지된 폴리브롬화비페닐을 비롯하여 폴리브롬화비페닐이더(Polybrominated biphenyl ethers, PBDEs), 사브롬화비스페놀에이(Tetrabromobisphenol A, TBBPA), 육브롬화사이클로데칸(Hexabromocyclodecane, HBCD) 등 다양한 종류가 있으며 이들의 구조는 Fig. 1과 같다.^{2,13-15}

2.1.2. 브롬화난연제의 사용

브롬화난연제의 2001년 세계시장 규모는 Table 1과 같으며 종류별로 TBBPA가 약 64%를 차지하고 deca-BDE가 30% 이상으로 가장 많이 사용되었으며, 지역별로는 아시아가 61%로 미국이나 유럽에 비하여 많이 사용하고 있는 것으로 나타났다.¹⁶

국내의 난연제 종류별 시장규모는 Table 2와 같으며 2001년 브롬계 난연제의 사용비율이 56%로 가장 높고 무기계 26%, 그 외에 염소계, 인계 난연제를 사용하고 있다.¹⁷ 이와 같이 브롬화난연제의 사용비율이 높은 것은 전자산업의 발전에 기인한 것으로 브롬화

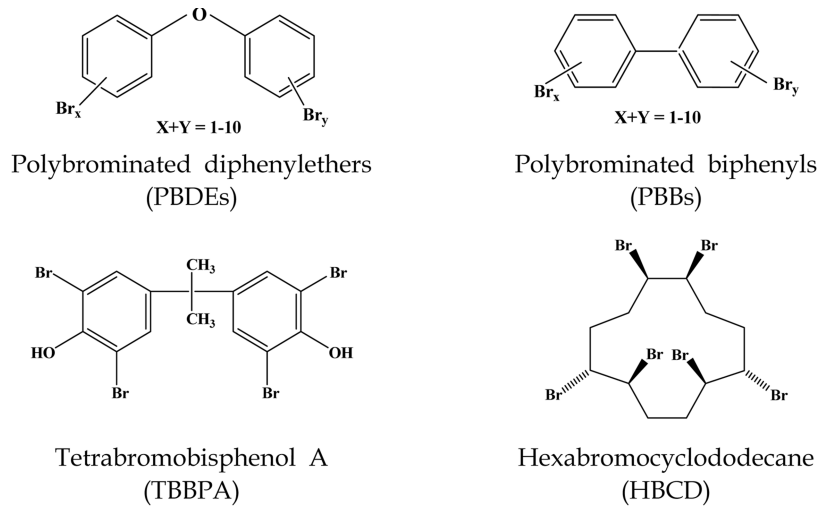


Fig. 1. Structure of Brominated Flame Retardants (BFRs).

Table 1. Estimated world market demand for brominated flame retardants (unit : tons)

| BFRs | Europe | USA | Asia | Others | Total |
|--------------|------------------------|------------------------|-------------------------|----------------------|----------------|
| TBBPA | 11,600 | 18,000 | 89,400 | 600 | 119,600 (59%) |
| deca-BDE | 7,600 | 24,500 | 23,000 | 1,050 | 56,150 (27%) |
| octa-BDE | 610 | 1,500 | 1,500 | 180 | 3,790 (2%) |
| penta-BDE | 150 | 7,100 | 150 | 100 | 7,500 (4%) |
| HBCD | 9,500 | 2,800 | 3,900 | 500 | 16,700 (8%) |
| Total | 29,460 (11%) | 53,900 (27%) | 117,950 (61%) | 2,430 (1%) | 203,790 |

*TBBPA : Tetrabromobisphenol A, deca-, octa-, penta-BDE : deca-, octa-, pentabromo-diphenyl ether, HBCD : Hexabromocyclododecane

Table 2. The amount of domestic used for brominated flame retardants

| BFRs | 2002 | | | 2006 | | |
|----------|----------------|--------------|------------|----------------|--------------|------------|
| | products (ton) | Import (ton) | uses (ton) | products (ton) | Import (ton) | uses (ton) |
| deca-BDE | 243 | 8,925 | 12,697 | 61 | 5,013 | 6,566 |
| TBBPA | 133 | 15,965 | 29,295 | 7 | 23,603 | 32,687 |
| HBCD | 453 | 452 | 1,452 | 0 | 1,951 | 2,686 |
| TBP | 0 | 230 | 323 | 0 | 5,034 | 5,153 |

*deca-BDE : decabromo-diphenyl ether, TBBPA : Tetrabromobisphenol A, HBCD : Hexabromocyclododecane, TBP : Tribromophenol

난연제는 Fig. 2, 3과 같이 주로 TV, 냉장고 등 가정용 전기전자제품에 56%로 가장 많이 사용되며, 그 외에 건설, 직물류 등에 다량 사용되고 있다.

2.2. 브롬화다이옥신류

2.2.1. 정의

브롬화다이옥신(polybrominated dibenzo-p-dioxins, PBDDs) 및 퓨란(polybrominated dibenzofurans, PBDFs)

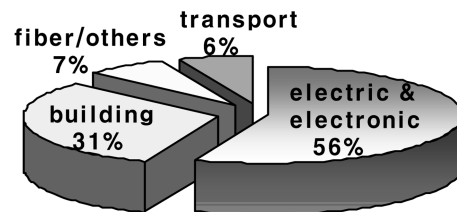


Fig. 2. Appliances of BFRs.

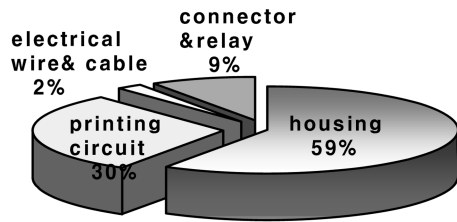


Fig. 3. Electric and electronic appliances of BFRs.

은 염화다이옥신(polychlorinated dibenzo-p-dioxins, PCDDs) 및 퓨란(polychlorinated dibenzofurans, PCDFs)과 같이 210종의 동질체(congener)를 가지고 있는 평면의 삼환 방향족 화합물로 염화다이옥신과 유사한 독성을 가지고 있다.^{8,10,11} 브롬화다이옥신류는 염화다이옥신과 같이 의도적으로 생산된 물질이 아니며, 브롬화난연제(brominated flame retardants, BFRs)인 폴

리브롬화비페닐에테르(polybrominated biphenyl ethers, PBDEs)와 같은 브롬화합물의 제조과정 및 브롬화난연제를 함유하고 있는 폐가전제품의 소각 등 플라스틱의 재활용 과정에서 비의도적인 부산물로 생성되는 것으로 알려져 있다.

브롬화다이옥신류는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 평면구조의 삼환 방향족화합물로 1~8개의 브롬이 치환 가능하므로 브롬의 치환수에 따라 각각 8개의 동족체(homologue)가 있으며, 이론적으로 각각 PBDDs 동질체(congener) 75개와 PBDFs 동질체 135개가 가능하며 총 210종의 동질체가 존재한다.

2.2.2. 물리·화학적 특성

브롬화다이옥신류의 녹는점, 끓는점 등 물리·화학적 특성자료를 Table 3에 나타내었다. PBDDs/PBDFs

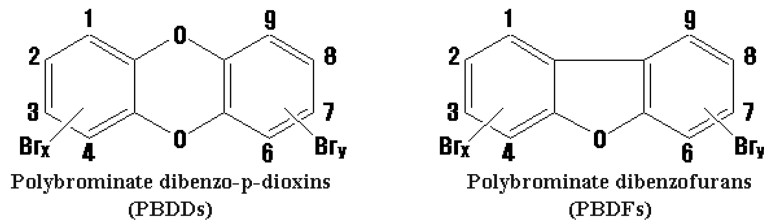


Fig. 4. Structural formular of PBDDs and PBDFs.

Table 3. Physical and chemical properties of PBDDs/PBDFs

| Compound | Melting Point (°C) ¹ | Boiling Point (°C) ² | Water Solubility ² [log S] (mole/L) | Octanol/Water partition coefficient ² [log K _{ow}] | Sorption Coefficient ² [log K _{oc}] (mole/L) | |
|----------|---------------------------------|---------------------------------|--|---|---|-----------|
| PBDDs | MoBDD | 90~106 | 338.2 | -6.12 | 4.3~4.6 | 4.39 |
| | DiBDD | 145~207 | 375 | -6.90~-7.99 | 4.9~5.3 | 4.74~5.22 |
| | TriBDD | - | - | - | 5.5~5.9 | - |
| | TetraBDD | 334~336 | 438.3 | -8.72 | 5.6~6.5 | 5.54 |
| | PentaBDD | - | - | -9.45 | 6.2~6.5 | 5.87 |
| | HexaBDD | - | - | - | 6.7~7.3 | - |
| | HeptaBDD | - | - | -10.89 | 6.7~7.0 | 6.50 |
| | OctaBDD | 376 | 523.2 | -11.69 | 7.1 | 6.82 |
| PBDFs | MoBDF | - | - | -5.42 | 5.05 | 4.08 |
| | DiBDF | - | - | -6.25 | 5.58~6.09 | 4.47 |
| | TriBDF | 144~148 | - | -7.26 | 6.49~6.79 | 4.90 |
| | TetraBDF | 240~302 | - | -7.99 | 6.20~8.72 | 5.22 |
| | PentaBDF | - | - | -8.71 | 7.73 | 5.22 |
| | HexaBDF | - | - | -9.43 | 8.31 | 5.54 |
| | HeptaBDF | - | - | - | - | 5.86 |
| | OctaBDF | - | - | - | - | - |

1 : observed , 2 : predicted

는 분석과정이 복잡하고 소수의 표준물질만 구입 가능하기 때문에 물리·화학적 성질에 대한 실험결과는 많지 않으며, 대부분의 경우 계산에 의한 예측값으로 나타낸다. 브롬화다이옥신류는 염화다이옥신류보다

분자량이 크므로 녹는점과 끓는점은 높고, 증기압과 물에 대한 용해도는 낮다. 물에 대한 용해도는 치환된 브롬원자수와 온도가 증가할수록 감소한다. 또한, PBDDs/PBDFs는 PCDDs/PCDFs 보다 옥탄올/물 분배

Table 4. PBDDs/PBDFs and PBDEs concentrations in the emission gas of manufacture process and waste incinerators

| 구분 | PBDDs/PBDFs | PBDEs | Remarks |
|---------------|---|--|---|
| 난연플라스틱 제조공장 | - 0.011~4,903 ng/Nm ³ - TeBDDs (98.9~100%) | - 0.001~0.23 µg/Nm ³ - DeBDE (67~98%) - OBDEs (0~25%) - NoBDEs (0~10%) | - 2,3,7,8-TeBDD : N.D |
| 가전제품 재활용 공장 | - ND~12.1 ng/Nm ³ - TeBDDs (1~100%) - OBDF (10~54%) - HpBDFs (26~30%) - PeBDFs (4~22%) | - 0.004~1.43 µg/Nm ³ - DeBDE (36~98%) - MoBDEs (0~32%) - DiBDEs (0~21%) - OBDEs (0~11%) | - 2,3,7,8-TeBDD : N.D (major isomer 1,2,3,4,6,7,8-HpBDF) - 1,2,3,7,8-, 2,3,4,7,8-PeBDF : ND |
| 난연플라스틱 성형가공공장 | - ND~7,131 ng/Nm ³ - HpBDFs (2~92%) - OBDF (5~55%) - PeBDFs (5~28%) | - 0.016~2,098 µg/Nm ³ - DeBDE (51~96%) - NoBDEs (2~14%) - OBDEs (0~10%) | - major isomer 1,2,3,4,6,7,8-HpBDF - 1,2,3,7,8-, 2,3,4,7,8-PeBDF : 1~6% |
| 생활폐기물 소각시설 | - 0.45~5.46 pg/Nm ³ - HxBDDs (14~77%) - TeBDF (6~23%) - PeBDF (9~57%) | - | - major isomer : 1,2,3,4,7,8/1,2,3,6,7,8-HxBDD |
| 지정 폐기물 소각시설 | - 4.5~77.3 pg/Nm ³ - HxBDDs (1~24%) - TeBDF (11~59%) - PeBDF (23~84%) | - | - major isomer : 2,3,7,8-TeBDF, 2,3,4,7,8-PeBDF |

Table 5. Residual status of PBDDs/PBDFs and PBDEs by environmental materials

| Sample type | Unit | PBDDs/PBDFs | PBDEs |
|-----------------------------|-------------------|--------------------------------|--|
| Atmospheric air (Taiwan) | pg/m ³ | 7.1~23 (tri~hexa) | 30~34(tri) 48~55(tetra) 13~34(penta) 5.6~81(hexa) |
| " (Kyoto) | " | 0.25~2.3 (tetra~hexa) | 0.59~23(BDE-47) 0.38~20(BDE-99) <0.3~1.9(BDE-153) <1.5~48(BDE-209) |
| Airbone dust (Japan, urban) | " | 1.4~17 (tetra~hexa) | 1.2~7.1(tetra) 1.7~6.1(penta) 2.1~46(hexa) 83~3,100(deca) |
| Sediment (Japan) | ng/g dry | 0.03~0.37 (tetra~hexa) | 2.1~10 (tetra~octa) |
| Sediment (Osaka) | ng/g dry | 0.004~0.077 (11 congeners)* | 0.044~0.35(tetra) 0.023~0.55(penta) 0.020~0.055(hexa) 7.8~350(deca) |

* : 2,3,7,8-substituted congeners

Table 6. Formation of PBDDs/PBDFs during production of plastic materials

| Flame retardant | Plastic materials | Maximum temperature (°C) | PBDDs/PBDFs (mg/kg) |
|-----------------------------------|-------------------|----------------------------|---------------------|
| Decabromo diphenyl ether (DeBDE) | PBT/AT | 254 | 713 |
| | PS | 270 | 34 |
| | PS | 250-300 | 1 |
| | PS/AT | 275 | 1,310 |
| Octabromo diphenyl ether (OBDE) | ABS/AT | 245 | 136 |
| | ABS | no specification described | 85 |
| Mixture of PBDE TBBP-A | ABS | " | 0.04 |
| TBBP-A Oligo carbonate | PBT/AT | 240 | 0.17 |
| | PBT/AT | 250 | 0.007 |
| TBBPA/Bisphenol A copolycarbonate | PC | 240 | 0.14 |
| Hexabromo cyclododecane | PS | no specification described | 0.003 |
| 1,2-Bis-(tribromophenoxy)ethane | ABS | no specification described | 0.028 |
| Brominated styrene | ABS | no specification described | 0.084 |

TBBP-A : tetrabromo bisphenol A, ABS : acrylonitrile-butadiene-styrene-copolymer, PBT : polybutylene terephthalate, PC : polycarbonate, AT : antimony trioxide, PS : polystyrene

계수 ($\log K_{ow}$)가 크므로 오일, 지방, 유기용매에 잘 녹는 친지질성(lipophilic)이 더 크다.⁸ 또한 물, 대기, 토양 중에서 염화다이옥신류에 비하여 광분해가 잘 일어나기 때문에 이들 화합물의 분석시 주의를 기울여 시료채취부터 전처리까지 광분해에 대한 영향을 최소화하여야 한다.

2.3. 브롬화물의 배출특성 및 환경 중 잔류농도

브롬화난연제를 사용하여 제조하는 시설^{18,19} 및 사용한 제품을 소각시키는 소각시설에서의²⁰ 브롬화물 배출특성을 문헌조사 결과를 토대로 다음의 Table 4에 정리하였다. 또한 이렇게 배출된 브롬화물은 환경중에서 물리화학적 특성에 따라 환경매체별 이동, 분배, 전이를 하며 환경 중에 잔류하는 브롬화물의 농도는 Table 5와 같다.¹

3. 브롬화다이옥신류의 생성 및 배출

3.1. 브롬화다이옥신류 발생원 및 발생경로

브롬화난연제는 가장 많이 사용되는 난연제로서 이들의 제조과정에서 난연제 중 브롬의 함량이 약 50~85%로 매우 높으며,¹² 브롬화난연제가 많이 포함된 폐전기전자제품의 소각시 할로겐화다이옥신류의 생성이 높아질 수 있으며, 실제 Tasaki 등¹⁰에 의하면 도시폐기물(브롬 38~68 mg/kg함유)에 폐전기전자제품

을 12% 혼합하여 악조건에서 소각하였을 경우 혼합 후 연료중 브롬의 농도는 300~2,700 mg/kg이었으며, 연료 중의 브롬 함유율과 배출가스 중의 할로겐화다이옥신류의 농도간에 상관성이 높은 것으로 보고하였다.

또한 Table 6과 같이 플라스틱을 성형하는 열처리 공정의 부산물로 제품 중에 브롬화다이옥신류가 생성될 수 있으며,^{2,4} 제품 중의 PBDEs를 비롯한 BFRs은 이들을 사용한 제품에서 서서히 공기 중으로 방출되어 환경 중에 광범위하게 존재하며, WHO 보고서에 따르면⁸ 컴퓨터가 있는 사무실에서의 대기 중 PBDEs (tetra-deca)는 97~969 pg/m³이며, 사무실 먼지 중 농도는 507~2,939 µg/kg-dust 인 것으로 나타났다. 반면 사무실 대기 중 PBDFs(tetra-hepta)는 0.23~1.27 pg/m³이며, 사무실의 먼지 중 PBDFs(tetra-hepta)의 농도는 2.43~5.48 µg/kg-dust 이었다.

또한, 브롬화난연제가 사용된 제품을 폐기, 재생하는 과정 중 파쇄, 열처리과정 등을 통해 대기 중으로 브롬화다이옥신류가 많이 배출되며^{2,4} 소각처리 과정에서 염화다이옥신류와 같이 브롬화다이옥신류가 생성되고 있다. 브롬화다이옥신류의 생성 및 발생원은 Table 7과 같다.

3.2. 브롬화다이옥신류의 생성메커니즘

PBDDs/PBDFs는 PCDDs/PCDFs와 같이 열처리과

Table 7. Formation and source of PBDDs/PBDFs

| Formation and Source |
|--|
| - synthesis and use of flame retardants |
| - by-products or brominated organic chemicals(including flame retardants) |
| - formation from the photochemical degradation of brominated organic chemicals |
| - formation from the laboratory thermolysis of bromine-containing flame retardants |
| - formation during production of plastic materials |
| - emission from flame-retarded consumer products |
| - presence in fire residues(experimental and accidental fires) |
| - formation from incineration of fuels |
| - formation during waste disposal and treatment |
| · incineration, disposal, plastics and metals recyclings |
| - presence in automotive exhaust |
| - formation during textile processing |

정에서 생성되며, 이들의 생성메커니즘 또한 PCDDs/PCDFs의 생성메커니즘과 유사하다. 그러나, BFRs의

일종인 PBDEs는 PBDDs/PBDFs와 구조적으로 유사하여 간단한 분자내 고리화반응(intra-molecular cyclization) 통하여 PBDDs/PBDFs를 생성하며, BFRs의 열분해 과정에서 많은 양이 생성되는 브롬화페놀은 이합체화를 통하여 PBDDs/PBDFs를 생성하는 등, 디노보 합성보다는 전구체에 의하여 생성될 가능성이 훨씬 높은 것으로 보고되었다. 염소와 브롬이 혼합된 PXDDs/PXDFs 또한 이들과 유사한 메커니즘을 통하여 생성되는 것으로 알려져 있다.^{4,21}

열처리 과정에서 생성되는 PBDDs/PBDFs 및 PXDDs/PXDFs의 생성 경로는 Fig. 5와 같이 복잡하지만, 크게 세가지 경로의 생성메커니즘으로 요약된다.

경로(1)은 BFRs이 완전 열분해되어 브롬의 공급원인 HBr/Br₂ 및 비산재 내부의 금속브롬화물과 탄소공급원인 불완전연소된 탄소가 생성되어 디노보 합성을 거쳐 PBDDs/PBDFs 및 PXDDs/PXDFs이 생성된다.

경로(2)는 불충분한 연소과정에서 PBDEs, PBB,

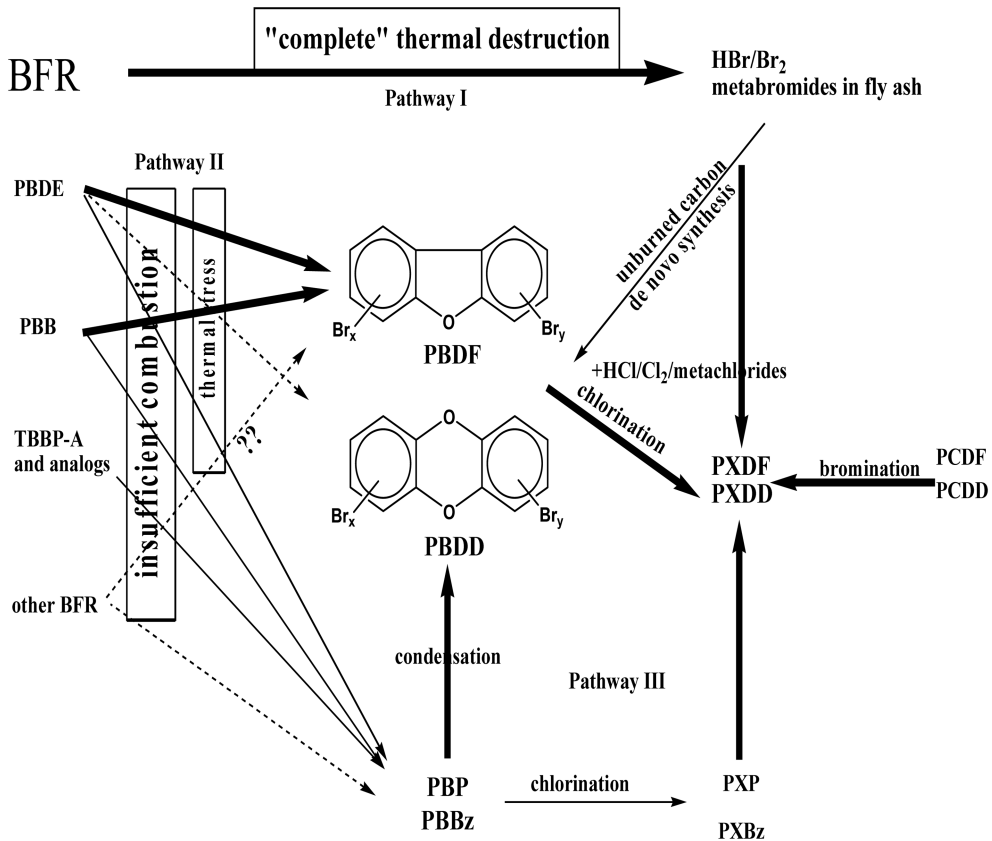


Fig. 5. Formation pathways of PBDDs/PBDFs in thermal processes.⁴

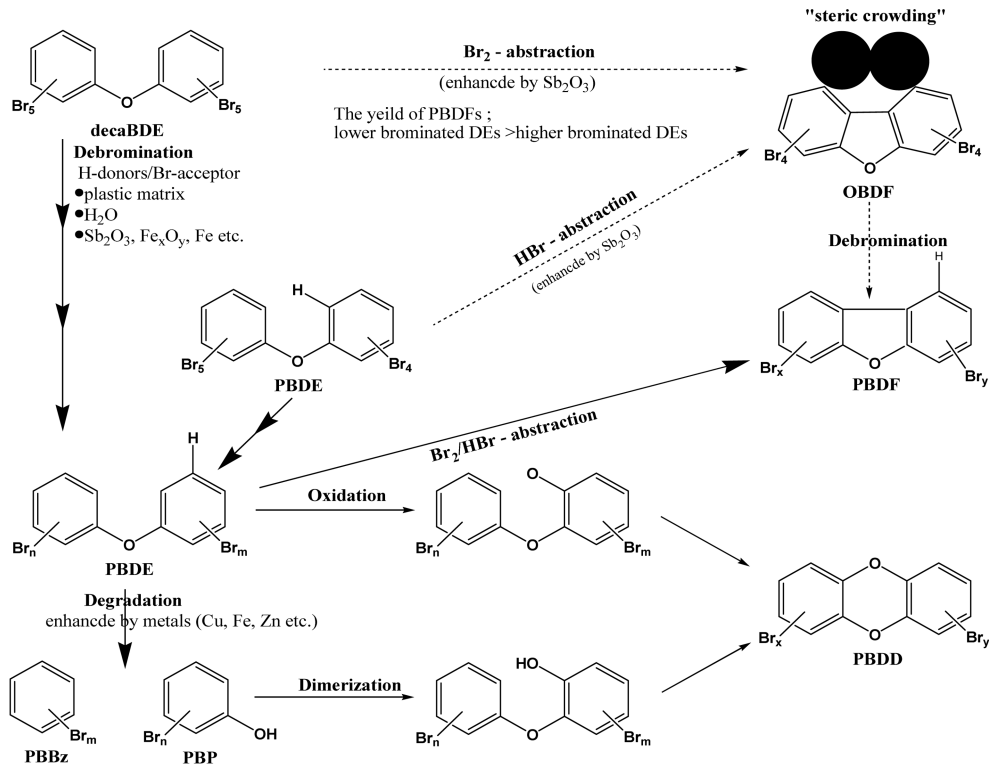


Fig. 6. Formation pathways of PBDDs/PBDFs from deca-BDE during thermal degradation.⁴

TBBPA 등 BFRs이 전구체로 작용하여 BFRs의 제거 반응 및 축합반응을 거쳐 PBDDs/PBDFs가 생성되며, 생성된 PBDDs/PBDFs이 염소치환 반응을 통하여 PXDDs/PXDFs가 생성된다.

경로(3)은 PBDEs 등과 같은 BFRs이 PBP (polybrominated phenols)와 PBBz (polybrominated benzene)으로 분해된 후 PBP 및 PBBz의 이합체화 반응(dimerization)을 거쳐 PBDDs/PBDFs이 생성되며, PBP 및 PBBz가 염소치환 반응을 거쳐 PXP, PXBz가 생성된 다음 PXP, PXBz의 이합체화 반응(dimerization)을 거쳐 PXDDs/PXDFs가 생성된다.

3.2.1. PBDEs의 열전환(thermal conversion)에 의한 PBDFs 생성

PBDEs가 열분해되어 PBDFs가 생성되는 메커니즘은 Fig. 6과 같이 첫째, Br₂ 또는 HBr이 PBDEs의 분자내 제거반응을 통하여 제거되면서 PBDFs가 생성되는 메커니즘으로 이때 저브롬화 PBDEs가 고브롬화 PBDEs 보다 PBDFs를 더 많이 생성하는 것으로 나타났다. 이는 오르토 위치에 수소가 치환되어 있는 저브

롬화 PBDEs 분자에서 HBr이 제거되는 것이, 고브롬화 PBDEs 분자내에서 두개의 브롬원자가 제거되는 것보다 낮은 에너지를 필요로 하여 에너지 측면에서 유리하기 때문이며, 또 다른 이유는 탄소-탄소 결합이 생성될 때 입체적 장애가 발생(steric hindrance)하기 때문이다. 둘째는, PBDEs의 분자내 산소 삽입(intramolecular oxygen insertion)에 의한 PBDDs 생성과 셋째, PBDEs가 먼저 분해되어 PBP와 PBBz이 생성된 다음 PBP의 이합체화에 의하여 PBDDs가 생성되는 방법이 제안되었다.

3.2.2. PBBs의 열전환(thermal conversion)에 의한 PBDFs 생성

PBBs가 열분해 되면 주로 PBDFs가 생성된다. 여러 가지 연구결과에 따르면 PBBs의 열분해(700~900°C, 380~400°C)에 의하여 생성된 PBDFs는 2000 µg/g으로 0.2%에 이르는 것으로 보고되었다. 플라스틱의 존재 하에 PBDFs의 생성율은 증가하며 특히 저브롬화 PBDFs 동족체의 생성이 증가한다. PBBs의 열전환에 의한 PBDFs의 생성율이 높은 것은 생성 메커니즘이

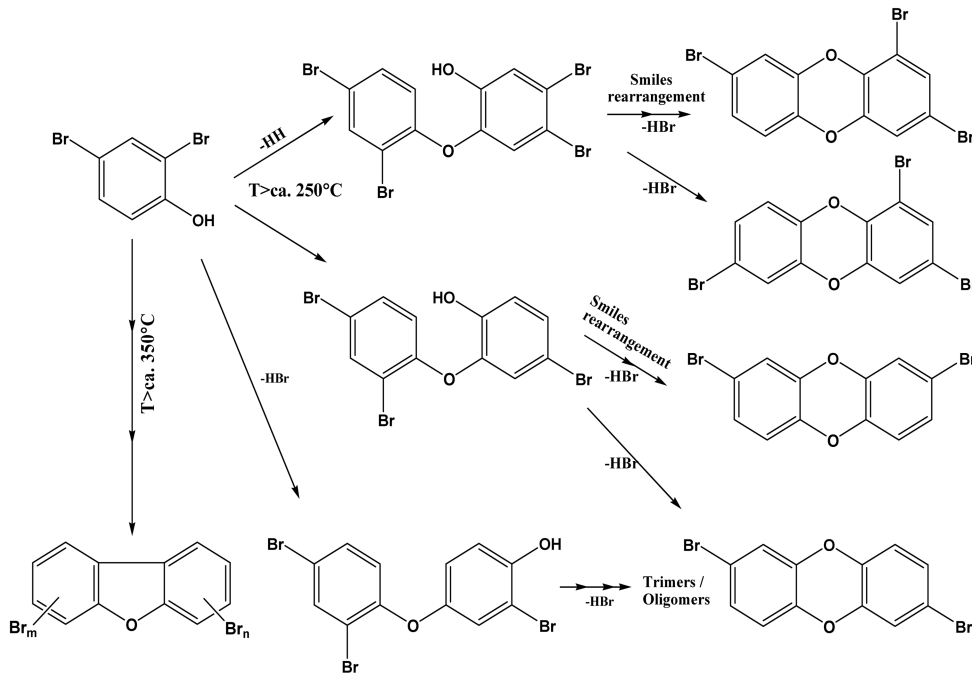


Fig. 7. Formation of PBDDs/PBDFs from 2,4-dibromophenol.⁴

단지 산소삽입 반응만 거치기 때문이다.

3.2.3. PBP의 열전환(thermal conversion)에 의한 PBDDs/PBDFs 생성시 축합반응

많은 연구 결과에 따르면, PBP는 열분해 과정에서 PBDDs/PBDFs의 생성 가능성이 매우 높다. 생성 메커니즘은 Fig. 7과 같이 1단계는 phenoxyphenol이 생성되면서 브롬과 수소가 치환되며, 2단계는 스마일-재배

열(Smiles-rearrangement)에 의하여 높은 선택성을 가지고 브롬이 제거된다. 스마일-재배열은 분자내 친전자체의 방향족 친핵성 치환반응의 일종으로 방향족 고리의 오르토와 파라 위치에 전자를 끄는기가 있는 경우 잘 일어나며, 2,4,6-TBP는 500°C와 600°C에서 열분해 될 때 PBDDs/PBDFs의 생성율은 각각 56%, 89%로 나타났다. 350°C 이상에서는 오르토 위치에 수소가 치환된 PBP로부터 PBDFs가 추

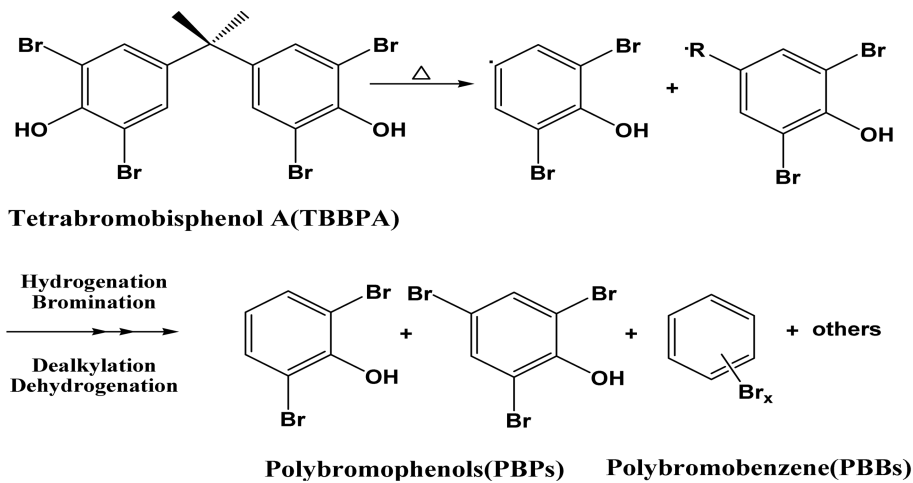


Fig. 8. Thermal degradation of TBBPA and formation of PBP and PBBz.⁴

가적으로 생성된다. 800°C, 체류시간 2초에서 2,4,6-TBP는 검출한계 이하로 분해되며, PBDDs/PBDFs는 생성되지 않는다.

3.2.4. TBBPA의 열전환(thermal conversion)에 의한 PBDDs/PBDFs 생성시 전구체 생성

대부분의 BFRs는 단순한 제거반응과 축합반응에 의한 PBDDs/PBDFs가 생성될 가능성이 희박하다. BFRs 중 가장 많이 사용되고 있는 TBBPA는 이러한 예이다. 많은 연구는 비록 PBDDs/PBDFs의 생성이 TBBPA의 열분해과정에서 관찰되지만 생성율은 PBDEs나 PBP에 의한 생성율보다 100배 이상 낮으며, 폴리머의 존재하에서 단지 수 ppm 농도로 저브롬화 PBDDs/PBDFs가 생성되는 것으로 보고하였다. 폴리머의 난연제로 첨가된 TBBPA와 화학적으로 결합된 TBBPA에 대한 실험 결과 PBDDs/PBDFs (Br₁~Br₅)가 ppm 단위로 생성되었으며 주된 생성물은 mono-BDFs로 나타났다.

TBBPA의 PBDDs/PBDFs 생성 메커니즘은 2단계로 이루어진다(Fig. 8).

1단계 : 폴리머/TBBPA의 열분해/소각에 의한 일반적 전구체(PBP, PBBz)의 생성

2단계 : 전구체의 이합체화/축합반응

4. 브롬화물의 국내외 규제기준 및 관리동향

전 세계적으로 브롬화다이옥신류에 대한 관리는 배출원에서의 직접적인 규제보다는 전구물질인 브롬화난연제의 생산 및 사용을 제한함으로써 간접적으로 규제하고 있다.

대표적인 브롬화난연제 중 PBBs는 위해성이 확인되어 1970년대에 이미 전 세계적으로 사용이 금지된 물질이며, 1990년대부터 PBDEs 중 일부(주로 Penta-BDE)는 위해성이 PBBs와 거의 동등한 수준으로 밝혀지면서 2004년부터 유럽연합에서는 Penta-BDE와 Octa-BDE의 사용 및 판매를 금지하고, Deca-BDE에 대해서도 그동안 사용허용여부를 두고 EU집행부와 EU의회간의 줄다리기를 끝에 2008년 7월1일부터 규제를 시행하기로 결정하였다.²²

4.1. 미국

미국은 70년대에 가전제품의 화재예방을 위하여 난연제로 처리한 플라스틱을 사용하도록 하는 기준을 마련하였고,²³ 가전제품 제조업체는 미국의 거대한 가

전제품 시장의 요구를 충족하기 위하여 TV 세트 등에 사용되는 플라스틱 제조시 대량의 난연제를 사용하기 시작하였다. 그러나, 브롬화난연제의 환경에 대한 위해성이 보고됨에 따라 1970년대 후반부터 PBBs의 생산과 사용을 금지하였으며, 1991년 EPA의 유해물질관리법(Toxic Substances Control Act; TSCA) 규정에 따라 브롬화난연제 제조업체들은 일부 위해성이 의심되는 PBDEs에 대한 인체건강영향평가, 환경독성 및 환경 중 거동연구를 실시하도록 하였다.

이에 따라, 캘리포니아주는 2008년부터 penta-BDE와 octa-BDE의 사용을 금지하는 법안이 제정되었고, 메인 주는 2006년부터 penta-BDE와 octa-BDE, 2008년부터 deca-BDE의 사용을 금지하는 법이 제정되었다.¹⁷

4.2. 일본

일본은 2000년 1월부터 시행되고 있는 “다이옥신류 대책특별조치법” 부칙 제2조에 의하면 「정부는 브롬화 다이옥신에 대하여, 사람의 건강에 대한 영향의 정도, 그 발생과정 등에 관한 조사연구를 추진하고, 그 결과에 의거, 필요한 조치를 강구해야 한다.」고 되어 있다. 이에 따라 일본 환경성에서는 2000년부터 브롬화다이옥신류의 환경중 배출실태 등에 관한 연차적인 모니터링조사를 실시하고 있다.^{18,19,24-26}

또한 브롬화난연제 중 PBBs, hexa-BDE, tetra-BDE의 생산과 사용을 규제하고는 있으나, 법제화를 통하여 규제화하지는 않고 산업체의 자발적인 사용금지조치를 통하여 규제하고 있다. 생산되고 있는 브롬화난연제는 폐쇄된 시스템에서만 제조되고, 브롬화난연제 제품은 완전히 제어된 시설에서 엄격한 공정관리를 통하여 관리되고 있다.¹⁷

4.3. 독일

독일은 배출원에서의 브롬화다이옥신류에 대한 규제 기준은 없으나 1994년 「화학제품 금지법령(Chemicals Banning Ordinance)」에 의해 브롬화난연제를 함유한 제품 중의 다이옥신 함량을 Table 8과 같이 규제하고 있다.¹²

1989년 화학산업체들과 플라스틱 제조업체들은 PBDEs의 생산과 사용을 금지하는 선언을 하였으며, 정부는 브롬화난연제에 대한 간접규제의 일환으로 환경표지제도를 시행하여 주로 컴퓨터, 키보드, 스크린 등을 대상으로 비할로겐화 난연제를 사용하는 제품에 만 blue angel 표지를 사용할 수 있게 하여 소각시 다이옥신의 발생여부 가능성을 근거로 브롬화난연제의

Table 8. The regulated PBDDs/PBDFs through the Chemical Banning Ordinance in Germany

| Congeners | Limit Value | Congeners | Limit Value |
|------------------|---------------|--------------------|---------------|
| -2,3,7,8-TBDD | Σ 4 congeners | -2,3,7,8-TBDD | Σ 8 congeners |
| -2,3,7,8-TBDF | < 1 µg/kg | -2,3,7,8-TBDF | < 5 µg/kg |
| -1,2,3,7,8-PeBDD | | -1,2,3,7,8-PeBDD | |
| -2,3,4,7,8-PeBDF | | -2,3,4,7,8-PeBDF | |
| | | -1,2,3,7,8-PeBDF | |
| | | -1,2,3,4,7,8-HxBDD | |
| | | -1,2,3,7,8,9-HxBDD | |
| | | -1,2,3,6,7,8-HxBDD | |

사용을 억제하고 있다.¹⁷

4.4. 스웨덴

스웨덴은 다른 선진국에 비하여 훨씬 앞선 결정으로 2001년 EU의 브롬화난연제 규제정책을 선도적으로 이끌어가고 있다. 1990년대부터 스웨덴정부는 자국내에서 브롬화난연제의 사용을 제한하려는 기본입장을 취하고 「난연제 저감계획(Phase-out Project)」을 수립하여 첫째, 정부는 PBDEs와 PBBs의 사용을 금지, 둘째, 산업체에서는 PBDEs의 대체물질 개발, 셋째 2002년 12월 31일 이후 PBDEs의 생산과 사용이 스웨덴 내에서 보고되면 안되며, 전자전기제품 수입업자들은 PBBs가 보고되면 안된다는 정책목표를 설정하였다. 또한 정부의 직접적인 규제 외에도 1999년부터 환경마크제도를 통하여 브롬화난연제의 사용을 간접적으로 제한하고 있다.¹⁷

4.5. 한국

국내에서는 1999년 PBBs, Tris (2,3-dibromopropyl) phosphate 2 종의 브롬화난연제가 사용된 제품을 유독물로 지정하고 2000년 3월부터 제조수입 또는 사용금지를 하였고, PBDEs에 대하여는 2001년 8월부터 환경표지(마크)제도를 통하여 간접규제하고 있다. 환경부 “환경표지대상제품 및 인증기준”에 따르면 사무용가정용 전기기기의 외관을 구성하는 25 g 이상의 합성수지에 난연제를 사용하는 경우와, 전선케이블, 바닥재, 폐합성수지를 성형하여 만든 합성수지 제품, 전기전자제품부품의 경우, PBBs, PBDEs를 첨가하지 않은 것을 사용해야 한다고 규정하고 있다.

또한 2006년 2월부터 브롬화난연제 중 penta-BDE와 octa-BDE를 취급제한·금지물질로 지정하여 제조, 수입 사용 등을 금지하였다.

5. 브롬화물의 최근 분석동향

5.1. 브롬화난연제

브롬화난연제 중 다양한 제품에 가장 많이 사용하고 있는 대표적인 난연제인 브롬화디페닐에테르류(Polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)의 환경매체들을 대상으로 한 PBDE의 분석방법은 많이 보고된 바가 있으나,^{27,29} 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/NP³⁰”와 “한국산업규격 KS M 1061,³¹ KS M 1066,³² 일본 JIS C 0950³³ 등에서 찾아볼 수 있으며, 국내에서도 일부 전기·전자 제품 및 폐기물에 대한 연구가 수행 중에 있다.³⁴

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.²⁷ 이밖에도 음이온 화학 이온화(negative chemical ionization, NCI) 방법이 사용되어질 수 있으며, GC 주입방법은 할로겐족 화합물의 경우 비분할 주입방법이 주로 사용되어지고 있다.³⁵ PBDEs 분석방법은 문헌마다 분석대상 물질 및 전처리과정, 분석기기 등이 서로 상이한

Table 9. Comparison of analytical method in each standard method

| Item | USEPA Test Method 1614 | IEC 111/2/NP | JIS C 0950 | KS M 1061 KS M 1066 |
|-----------------------|---|---|---------------------------------------|---|
| 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 |

Table 10. Analytical methods of PBDDs/PBDFs

| Analytical Method | EPA TO-9A (1999) | MOE, Japan (1998) | S. Sakai, <i>et al.</i> (2001) | J.Onodera, <i>et al.</i> (2003) | J. Ebert, <i>et al.</i> (1999) |
|-------------------|--|--|---|---|---|
| Extraction | - Soxhlet | - LLE - SPE - Soxhlet | - Soxhlet - Supersonic waves | - Soxhlet | - |
| Cleanup | - Acid/base cleanup - Alumina - Activated carbon | - H ₂ SO ₄ wash, - Multi-layered silica gel- - Florisil - Alumina - Activated carbon | - Multi-layered silica gel - Alumina | - Copper granule - Multi-layered silica gel - Florisil - Alumina - Activated carbon | - Macro-alumina - Mini-alumina - Mixed acid - alkaline silica gel - Charcoal/silica gel - Florisil |
| Instrument | HRGC/HRMS - DB-5MS | HRGC/HRMS - DB-5MS, DB-17 | HRGC/HRMS | HRGC/LRMS - DB-5HT | HRGC/LRMS - DB-5 |
| Sample amount | - | - | - | 10 g(dry) | - |
| Detection limit | 0.01~0.2 pg/Nm ³ (1 Br~8 Br) | - | - | 0.1 (TeBDF) ~4 pg/g (HxBDF/D) | - |
| Recovery | - | - | - | 80~94%(4Br~6Br) | 30~120%(4Br~7Br) |
| Sample | Ambient air | Environmental Matrix | Flue gas | Sediment | Standards |

부분이 많으며, 환경시료이나 제품시료이냐에 따라 전처리 과정이 크게 달라질 수 있다. Table 9에 PBDEs 분석방법을 비교하여 나타내었다.³⁶

5.2. 브롬화다이옥신류

현재 전세계적으로 정부기관에 의해 공식적으로 제시된 방법은 미국 환경청의 TO-9A(환경대기)³⁷와 일본 환경성의 PBDDs/PBDFs 잠정조사방법(배출가스, 환경대기, 수질, 토양, 퇴적물, 수생생물)³⁸이 있으며, 그 외에 Table 10과 같이 브롬화다이옥신 시료추출,

정제 등 다양한 분석방법에 대한 연구결과가 발표되고 있다.^{39,43}

또한, 국립환경과학원에서도 배출가스, 환경대기, 토양, 수질시료 중 브롬화다이옥신류 및 염화다이옥신류 동시분석이 가능한 공정시험방법(안)을 Fig. 9와 같이 제시하였다.^{44,45} 시료채취 및 추출방법은 염화다이옥신류 분석방법과 동일하나 브롬화다이옥신류는 염화다이옥신류에 비하여 광분해되기 쉬우므로, 시료채취과정 및 전처리과정에서 시료가 빛에 노출되지 않도록 알루미늄호일로 차광하도록 하였다. 정제방법

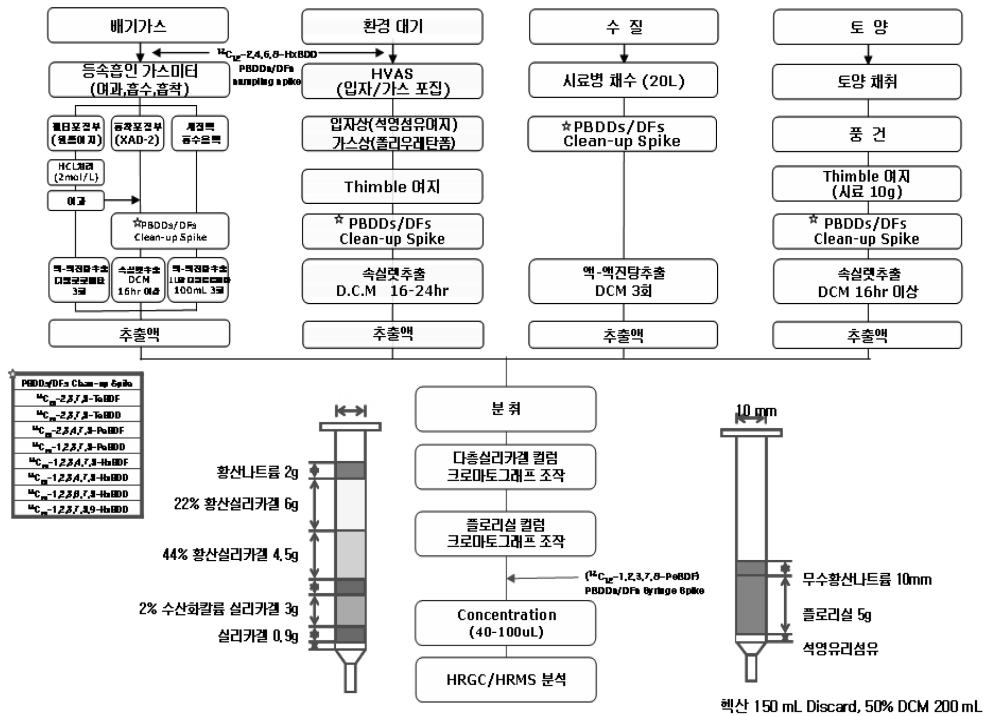


Fig. 9. Procedure for the analysis of PBDDs/PBDFs in environmental matrix.

Table 11. Analytical condition of PBDDs/PBDFs using HRGC/HRMS

| GC Condition | MS Condition |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • HP 6890 • Injector temp : 280°C • Injection mode : Splitless • Injection volume : 1 µL • Flow rate : 1 mL/min (He 99.999%) | <ul style="list-style-type: none"> • Autospec Ultima Premier • Source temp : 280°C • Ion energy : 36eV • Resolution : above 10,000 • MS mode : SIM (5 Function, Magnet Switching) |
| <ul style="list-style-type: none"> • Column : Dioxin 2 (30 m×0.25 mm I.D.×0.25 µm film thickness) • Oven temp : 100°C (2 min) → 5°C/min → 310°C(10 min) • 4 Br~6 Br (481.6974~699.5495) • Column : DB5-MS (10 m×0.32 mm I.D.× 0.25 µm film thickness) • Oven temp : 150°C (2 min) → 15°C/min → 190°C → 5°C/min→280°C(10 min) → 10°C/min → 310°C(5 min) • 7 Br ~ 8 Br (719.4248~827.3685) | |

은 AgNO₃를 사용할 경우 브롬화 다이옥신류가 분해되어 회수율이 4~10%정도로 나타나, AgNO₃를 포함하지 않은 다층실리카겔컬럼을 사용하였고, 기기분석 조건은 Table 11, 12와 같다. 2,3,7,8-치환된 PBDDs/PBDFs 개별 동질체를 GC로 분리하기 위하여 GC 모세관 컬럼으로 비극성 DB5-MS (10 m×0.32 mm I.D.× 0.25 µm film thickness)와 강극성 Dioxin 2 (30 m×0.25 mm I.D.×0.25 µm film thickness)를 선택하였으며, 각각의 질량분석을 위하여 4-Br에서 8-Br가

지 5개의 합수로 구성하여 분석하였으며, 4-Br에서 6-Br까지 분석을 위하여 Dioxin 2 컬럼으로, 7-Br과 8-Br을 위하여 DB5-MS 컬럼으로 나누어 분석하였다.

6. 결 론

우리의 생활주변에서 널리 사용되고 있는 화학물질의 연소과정을 차단하거나 지연시키기 위한 목적으로 사용되고 있는 다양한 종류의 난연제 중 브롬화난연

Table 12. Scan descriptors, levels of bromine, m/z information and substance monitored by HRGC/HRMS

| Function and bromine level | m/z | Isotope type | Chemical formula | Substance |
|----------------------------|-----------|---|---|--------------------------------|
| Fn-1 (Br-4) | 481.6974 | M+2 | $^{12}\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Br}_4\text{O}$ | Br-4 PBDF |
| | 483.6954 | M+4 | $^{12}\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Br}_4\text{O}$ | Br-4 PBDF |
| | 492.9696 | Lock | $\text{C}_{11}\text{F}_{19}$ | PFK |
| | 493.7377 | M+2 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Br}_4\text{O}$ | $^{13}\text{C}_{12}$ Br-4 PBDF |
| | 495.7357 | M+4 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Br}_4\text{O}$ | $^{13}\text{C}_{12}$ Br-4 PBDF |
| | 497.6923 | M+2 | $^{12}\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Br}_4\text{O}_2$ | Br-4 PBDD |
| | 499.6903 | M+4 | $^{12}\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Br}_4\text{O}_2$ | Br-4 PBDD |
| | 509.7326 | M+2 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Br}_4\text{O}_2$ | $^{13}\text{C}_{12}$ Br-4 PBDD |
| 511.7306 | M+4 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Br}_4\text{O}_2$ | $^{13}\text{C}_{12}$ Br-4 PBDD | |
| Fn-2 (Br-5) | 561.6059 | M+4 | $^{12}\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Br}_5\text{O}$ | Br-5 PBDF |
| | 563.6039 | M+6 | $^{12}\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Br}_5\text{O}$ | Br-5 PBDF |
| | 573.6462 | M+4 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Br}_5\text{O}$ | $^{13}\text{C}_{12}$ Br-5 PBDF |
| | 575.6442 | M+6 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Br}_5\text{O}$ | $^{13}\text{C}_{12}$ Br-5 PBDF |
| | 577.6008 | M+4 | $^{12}\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Br}_5\text{O}_2$ | Br-5 PBDD |
| | 579.5988 | M+6 | $^{12}\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Br}_5\text{O}_2$ | Br-5 PBDD |
| | 580.9633 | Lock | $\text{C}_{12}\text{F}_{23}$ | PFK |
| | 589.6411 | M+4 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Br}_5\text{O}_2$ | $^{13}\text{C}_{12}$ Br-5 PBDD |
| 591.6391 | M+6 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Br}_5\text{O}_2$ | $^{13}\text{C}_{12}$ Br-5 PBDD | |
| Fn-3 (Br-6) | 639.5164 | M+4 | $^{12}\text{C}_{12}\text{H}_2\text{Br}_6\text{O}$ | Br-6 PBDF |
| | 641.5144 | M+6 | $^{12}\text{C}_{12}\text{H}_2\text{Br}_6\text{O}$ | Br-6 PBDF |
| | 651.5566 | M+4 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_2\text{Br}_6\text{O}$ | $^{13}\text{C}_{12}$ Br-6 PBDF |
| | 653.5546 | M+6 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_2\text{Br}_6\text{O}$ | $^{13}\text{C}_{12}$ Br-6 PBDF |
| | 654.9601 | Lock | $\text{C}_{15}\text{F}_{25}$ | PFK |
| | 655.5113 | M+4 | $^{12}\text{C}_{12}\text{H}_2\text{Br}_6\text{O}_2$ | Br-6 PBDD |
| | 657.5093 | M+6 | $^{12}\text{C}_{12}\text{H}_2\text{Br}_6\text{O}_2$ | Br-6 PBDD |
| | 667.5515 | M+4 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_2\text{Br}_6\text{O}_2$ | $^{13}\text{C}_{12}$ Br-6 PBDD |
| 669.5495 | M+6 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_2\text{Br}_6\text{O}_2$ | $^{13}\text{C}_{12}$ Br-6 PBDD | |
| Fn-4 (Br-7) | 704.95680 | LOCK | $\text{C}_{16}\text{F}_{27}$ | PFK |
| | 719.4248 | M+6 | $^{12}\text{C}_{12}\text{HBr}_7\text{O}$ | Br-7 PBDF |
| | 721.4228 | M+8 | $^{12}\text{C}_{12}\text{HBr}_7\text{O}$ | Br-7 PBDF |
| | 731.4651 | M+6 | $^{13}\text{C}_{12}\text{HBr}_7\text{O}$ | $^{13}\text{C}_{12}$ Br-7 PBDF |
| | 733.4631 | M+8 | $^{13}\text{C}_{12}\text{HBr}_7\text{O}$ | $^{13}\text{C}_{12}$ Br-7 PBDF |
| | 735.4198 | M+6 | $^{12}\text{C}_{12}\text{HBr}_7\text{O}_2$ | Br-7 PBDD |
| | 737.4178 | M+8 | $^{12}\text{C}_{12}\text{HBr}_7\text{O}_2$ | Br-7 PBDD |
| Fn-5 (Br-8) | 797.3353 | M+6 | $^{12}\text{C}_{12}\text{Br}_8\text{O}$ | Br-8 PBDF |
| | 799.3333 | M+8 | $^{12}\text{C}_{12}\text{Br}_8\text{O}$ | Br-8 PBDF |
| | 804.95045 | LOCK | $\text{C}_{18}\text{F}_{31}$ | PFK |
| | 809.7356 | M+6 | $^{13}\text{C}_{12}\text{Br}_8\text{O}$ | $^{13}\text{C}_{12}$ Br-8 PBDF |
| | 811.3736 | M+8 | $^{13}\text{C}_{12}\text{Br}_8\text{O}$ | $^{13}\text{C}_{12}$ Br-8 PBDF |
| | 813.3302 | M+6 | $^{12}\text{C}_{12}\text{Br}_8\text{O}_2$ | Br-8 PBDD |
| | 815.3282 | M+8 | $^{12}\text{C}_{12}\text{Br}_8\text{O}_2$ | Br-8 PBDD |
| | 825.3705 | M+6 | $^{13}\text{C}_{12}\text{Br}_8\text{O}_2$ | $^{13}\text{C}_{12}$ Br-8 PBDD |
| 827.3685 | M+8 | $^{13}\text{C}_{12}\text{Br}_8\text{O}_2$ | $^{13}\text{C}_{12}$ Br-8 PBDD | |

제는 가격이 저렴하고 가격에 비하여 성능이 우수하여 많이 사용되고 있으나, 제품에 첨가하거나 반응시키는 과정에서 제품 중에 부산물로 브롬화다이옥신의 생성원인물질로 많은 관심을 보이고 있다. 또한 이렇게 비의도적으로 생긴 브롬화다이옥신류와 의도적으로 첨가시킨 브롬화난연제는 화학적으로 안정하여 제품중에 함유되어 있으며, 제품을 사용하는 과정이나 사용된 제품을 폐기 또는 재생하는 공정에서 파쇄, 소각 등의 열처리 공정에서 브롬화다이옥신류가 생성되고 있는 것으로 보고되고 있다.

현재 브롬화난연제에 대한 위해성에 대한 연구는 많이 추진되어 규제가 강화되고 있는 추세이지만, 브롬화다이옥신류는 전처리 과정 중에 빛에 의하여 광분해되고, 분자량이 커서 GC로 분리하는데 어려움이 많아 연구가 많이 이루어지지 않은 실정이다. 그러나 과거 사용 하였던 브롬화난연제를 함유한 가전제품의 폐기에 따른 환경중의 브롬화다이옥신류의 환경중 유입은 계속 늘어날 것으로 전망되므로 많은 연구자들이 지속적인 관심을 가지고 연구를 할 필요가 있을 것으로 사료된다.

참고문헌

1. Isao Watanabe and Shin-ichi Sakai, *Environment International*, **29**(6), 665-682(2003).
2. J. Ebert and M. Bahadir, *Environment International*, **29**(6), 711-716(2003).
3. Federica Barontini and Valerio Cozzani, *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*, **77**(1), 41-55(2006).
4. Roland Weber and Bertram Kuch, *Environment International*, **29**(6), 699-710(2003).
5. WHO, Environmental Health Criteria 192, Flame Retardants, International Program on Chemical Safety, 1997. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc192.htm>
6. D. Herzke, U. Berger, R. Kallenborn, T. Nygard and W. Vetter, *Chemosphere*, **61**, 441-449(2005).
7. R. A. Hites, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 945-956(2004).
8. WHO, Environmental Health Criteria 205, Polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, International Program on Chemical Safety, 1998. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc205.htm>
9. S. Linda, Birnbaum Daniele, F. Staskal and Janet J. Diliberto, *Environment International*, **29**(6), 855-860(2003).
10. T. Tasaki, T. Takasuga, M. Osako and S.-I. Sakai, *Waste Management*, **24**(6), 571-580(2004).
11. S. Takahashi, S.-I. Sakai and I. Watanabe, *Chemosphere*, **64**(2), 234-244(2006).
12. 박정규, 정다운, “방염제의 환경위해성평가 및 대응방안 연구”, 환경정책평가연구원, 9-10(2001).
13. S. Rupp and J. W. Metzger, *Chemosphere*, **60**(11), 1644-1651(2005).
14. H. Wichmann, F. T. Dettmer and M. Bahadir, *Chemosphere*, **47**(4), 349-355(2002).
15. E. Eljarrat and D. Barceló, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **23**(10-11), 727-736(2004).
16. J. L. Robin, C. R. Allchin, J. Boer, A. Covaci, D. Herzke, P. Lepom, S. Morris, J. Tronczynski and C. A. Wit, *Chemosphere*, **64**(2), 187-208(2006).
17. 환경부, “브롬화난연제의 국제적 규제동향과 대응방안 연구”, 6-7(2005).
18. 日本 厚生省, 臭素係 タダイオキシソ類 排出實態等 調査報告書, 平成 14年度.
19. 日本 厚生省, 臭素係 タダイオキシソ類 排出實態等 調査報告書, 平成 16年度.
20. L.-C. Wang and G.-P. Chang-Chien, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 1159-1165(2007).
21. D. Schuler and J. Jager, *Chemosphere*, **54**(1), 49-59(2004).
22. 환경부, 해외환경규제동향, 43(2008).
23. P. M. Lemieux and J. V. Ryan, *Waste Management* **18**, 361-370(2003).
24. 日本 厚生省, 臭素係 タダイオキシソ類 排出實態等 調査報告書, 平成 15年度.
25. 日本 厚生省, 臭素係 タダイオキシソ類 排出實態等 調査報告書, 平成 17年度.
26. 日本 厚生省, 臭素係 タダイオキシソ類 排出實態等 調査報告書, 平成 18年度.
27. T. Hyotylainen and K. Hartonen, *Trends Anal. Chem.*, **21**, 13-29(2002).
28. K. Saito, A. Sjodin, C. D. Sandau, M. D. davis, H. Nakazama, Y. Matsuky and D. G. Patterson, *Chemosphere*, **57**, 373-381(2004).
29. V. Yusa, O. Pardo, A. Pastor and M. de la Guardia, *Analytica Chimica Acta*, **557**, 304-313(2006).
30. EIC, ‘111/2/NP’, Italy, 2004.
31. 한국표준협회, ‘KS M 1061’ (2005).

32. 한국표준협회, 'KS M 1066' (2005).
33. 일본표준협회, 'JIS C 0950', (2005).
34. 국립환경과학원, '지정 폐기물 중 신규 유해물질의 항목설정 및 시험방법 확립에 관한 연구 (III)', 2005.
35. J. de Boer and W. P. Cofino, *Chemosphere*, **46**, 625-633(2002).
36. 신선경 외, 한국분석과학회, **20**(2), (2007).
37. US EPA Method TO-9A (1999).
38. 日本 厚生省, ポリプロモジベンゾ-パラ-ジオキシン及びポリプロモジベンゾフランの暫定調査方法, 平成15年度.
39. S.-I. Sakai, J. Watanabe, Y. Honda, H. Takatsuki, I. Aoki, M. Futamatsu and K. Shiozaki, *Chemosphere*, **42**, 519-531(2001).
40. J. Onodera, J.-W. Choi, K. Kitamura, S. Hashimoto, H. Ito, N. Suzuki, S.-I. Sakai and M. Morita, *Chemosphere*, **53**(6), 637-643(2003).
41. J. Ebert, W. Lorenz and M. Bahadir, *Chemosphere*, **39**(6), 977-986(1999).
42. B. van Bavel, I. Ericsson, H. Bjonfoth, J. Hagberg and G. Lindstrom, *Organohalogen Compounds*, **66**, 107-111(2004).
43. N. Hanari, T. Okazawa, K. Guruge, J. Falandysz and N. Yamashita, *Organohalogen Compounds*, **66**, 207-212(2004).
44. 국립환경과학원, 브롬화다이옥신류 발생기전 규명 및 분석방법 확립(I), 2006.
45. 국립환경과학원, 브롬화다이옥신류 발생기전 규명 및 분석방법 확립(II), 2007.