

토양 중 브롬화다이옥신류의 분석법 고찰

김태승 · 신선경 · 이정희
국립환경연구원
e-mail : tskim99@me.go.kr

Abstract

The last few decades have seen drastic growth in the use of brominated flame retardants(BFRs). There is the problems of polybrominated dibenzo-p-dioxins(PBDDs) and polybrominated dibenzofurans(PBDFs) generation as by-products in combustion process of BFRs. PBDDs/PBDFs are highlighted the new pollutants of environmental contamination, recently. In this study, the 10 kinds of PBDDs/PBDFs standards were used to perform the experiments of recoveries. The analysis of PBDDs/PBDFs in soil environmental samples. was carried out. In silica gel column cleanup, PBDDs/PBDFs eluted until 80mL of n-hexane, and the recovery was obtained 73~105%. In multi-layer silica gel column cleanup, the recovery was obtained 56~125% with various elution solvents. In alumina clean process, the standard mixture(PBDEs, PBDDs/PBDFs) eluted the first fraction of 2% dichloromethane with n-hexane in the range of 0~100mL, PBDEs compounds eluted in the second fraction of 50% dichloromethane with n-hexane. In activated carbon column cleanup, the PBDEs eluted to the first fraction(n-hexane) and second fraction(toluene), but PBDDs/PBDFs only eluted to the second fraction. The analytical methods of PBDDs/PBDFs for soil was established based on the experimental results of the environmental samples.

key word : PBDDs/PBDFs, Soil organic pollutants, HRGC/HRMS, GC/MSD

1. 서론

브롬화 난연제의 사용에 따른 환경오염의 문제가 심각하게 대두되면서 선진국에서는 이미 규제대상물질로 분류하였거나 규제를 확대하려는 추세에 있다.¹⁾ 난연제 화합물의 사용량과 생산량이 계속해서 증가함에 따라 이들 물질의 소각 등 폐기물처리에 따른 이차적인 환경 오염물질의 발생이 우려되고 있다. 특히, 브롬화다이옥신류인 PBDDs/PBDFs 등은 브롬화합물의 연소과정에서 이차적으로 생성되거나 브롬화화합물의 생산품에 부산물로 발생하여 환경 중에 노출될 수 있다. 환경 중 브롬화다이옥신류의 오염이 서서히 증가하는 것으로 나타나 염소화 다이옥신류와 마찬가지로 선진국에서는 최근 들어 브롬화다이옥신류의 규제를 위한 근거 마련 및 시험방법 설정 등의 움직임이 나타나고 있으며,^{2,3)} 선진국에서는 이에 대한 연구와 함께 염소 및 브롬의 혼합 할로젠 치환체에 오염실태 및 분석에 대한 관심이 높아지고 있다.⁴⁻⁵⁾ 환경 중에 존재하는 이들 화합물의 분석방법은 아직 충분하게 확립되어 있지 않고 있으며, 특히 PBDEs와 같은 다른 브롬화 화합물이 환경 시료에 존재할 때 브롬화 다이옥신류의 분석을 방해하기도 한다. 따라서 이들 방해물질을 전처리과정에서 분리하여 분석하는 방법이 연구되고 있다.⁶⁻¹⁰⁾ 본 연구에서는 토양 중

브롬화다이옥신류를 효과적으로 분석하기 위한 정제 등 전처리방법의 효율을 검토하고 효과적인 토양시료의 분석방법을 제시하고자 하였다.

2. 연구내용 및 방법

가. 대상 항목 선정

대상물질의 이성질체의 선택은 현재 각국에서 모니터링이 되거나 표준물질로 시판되고 있는 항목을 위주로 Table 1과 같이 선정하였다.

Table 1. PBDDs/PBDFs compounds for analysis

	Compound	¹² C		¹³ C	
		Quantitation ion	Confirmation ion	Quantitation ion	Confirmation ion
PBDDs	2,3,7,8-TeBDD	497.6923	499.6923	509.7326	511.7306
	1,2,3,7,8-PeBDD	577.6008	579.5988	589.6411	591.6391
	1,2,3,4,7,8-HxBDD	655.5113	657.5093	667.5515	669.5495
	1,2,3,6,7,8-HxBDD	655.5113	657.5093	667.5515	669.5495
	1,2,3,7,8,9-HxBDD	655.5113	657.5093	667.5515	669.5495
PBDFs	2,3,7,8-TeBDF	481.6974	483.6954	493.7377	495.7357
	1,2,3,7,8-PeBDF	561.6059	563.6039	573.6462	575.6442
	2,3,4,7,8-PeBDF	561.6059	563.6039	573.6462	575.6442
	1,2,3,4,7,8-HxBDF	639.5164	641.5144	651.5566	653.5546
	1,2,3,4,6,7,8-HpBDF	717.4270	719.4250	729.4673	731.4653

나. 전처리 및 분석방법

PBDDs/PBDFs의 시험분석법을 확립하기 위해 Table 1에서 선정된 브롬화합물 표준물질을 분석대상 물질로 사용하였다. 또한, 표준물질을 이용한 회수율 실험은 주로 GC/MSD을 이용하여 정량하였으며, 토양 시료 등의 환경매질 시료는 확립된 분석조건에서 HRGC/HRMS을 이용하여 분석하였다. 전처리 조건은 정제를 위한 충전물질의 종류 및 용출용매의 종류에 따른 용출패턴 등의 실험을 수행하여, 분석방법을 확립하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 기기분석조건

PBDDs/PBDFs에 대한 전처리 회수율 및 환경시료의 분석을 위하여 GC/MSD 및 HRGC/HRMS의 분석조건을 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Analytical condition of GC/MSD and HRGC/HRMS

Items	Analytical conditions
<ul style="list-style-type: none"> • GC/MSD Model • Injector • Column • Source Temperature <ul style="list-style-type: none"> -- MS Quad -- MS Source • Carrier Gas • Injection Mode • Mode 	<ul style="list-style-type: none"> • HP6890/HP5793 • 280°C • DB-5(30m×0.25mm ID×0.25μm thickness) 100°C(1min, 10°C/min) → 300(19min) • 150°C • 230°C • He, 1ml/min • Split mode • SIM
<ul style="list-style-type: none"> • HRGC/HRMS Model • Injector • Column • MS Source Temp • Carrier Gas • Injection Mode • Ionization Volt • Accelation Volt • Resolution 	<ul style="list-style-type: none"> • HP6890N/autospec Ultima NT • 260°C • DB-5(30m×0.25mm ID×0.1μm thickness) 140°C(1.0min) → 200°C(20°C/min) → 290°C(5°C/min) • 290°C • He, 1ml/min • Splitless • 40eV • 10kV • 12,000

나. 전처리 효율 및 분석

실리카겔, 플로리실, 알루미나 및 활성탄 등의 컬럼을 통한 정제과정에 대한 PBDDs/PBDFs의 용출패턴 및 정제회수율을 구하였다. 실리카겔 컬럼 정제과정에서 PBDDs/PBDFs의 n-헥산 용출 회수율은 73~105% 범위로 나타났으며, 질산은, 산성 및 염기성 실리카겔을 사용하는 다층 실리카겔 컬럼에서는 56~125%의 회수율을 보였다. 플로리실의 경우 용출용매를 n-헥산 및 60% 디클로로메탄을 사용한 경우, PBDDs/PBDFs는 2차 용출액 부분에서, PBDEs는 1차 용출액 앞부분에서 용출되었다. 따라서 용출 용매의 교체를 통해 PBDDs/PBDFs의 분석시 PBDEs의 방해를 효과적으로 제거할 수 있을 것으로 판단된다. 알루미나 정제컬럼에서 PBDDs/PBDFs는 1차 용출액 2% 디클로로메탄:n-헥산 0~100mL 주로 용출되었다. 활성탄 정제컬럼에서 PBDEs는 1차 용출액 n-헥산에서와 2차 용출액 톨루엔 분액에서 일부 용출되었으나, PBDDs/PBDFs는 2차용출액 톨루엔 분액에서만 용출되었다. 정제컬럼별로 용출된 PBDDs/PBDFs의 평균회수율은 플로리실컬럼 75%, 알루미나컬럼 81% 및 활성탄컬럼 75%로 나타났다. 또한 PBDEs의 경우에는 저브롬화물이 고브롬화물에 비해 높은 회수율을 나타내었다. 상기의 분석결과를 토대로 Fig. 1과 같은 분석방법을 제시하고, 토양 시료의 분석에 적용하였다(Fig. 2).

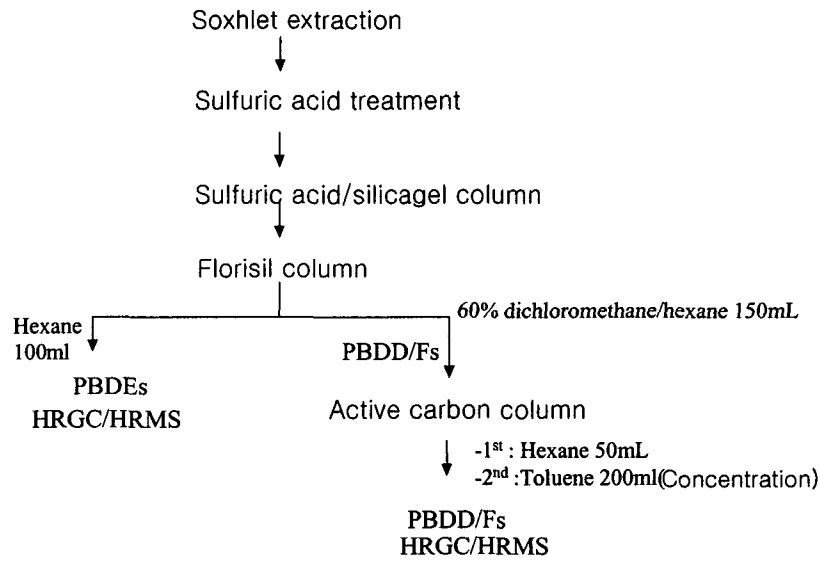


Fig. 1. Flowchart of PBDDs/PBDFs in environmental samples

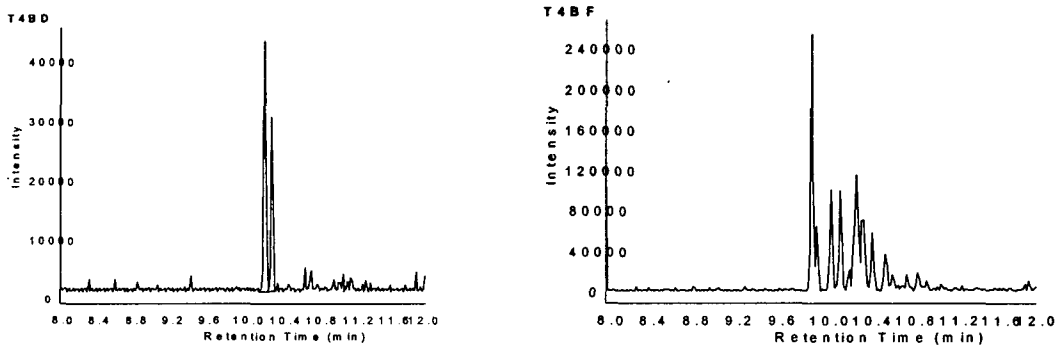


Fig. 2. HRGC/MS chromatogram of T₄BDDs/BDFs in soil sample.

4. 결론

브롬화합물 표준물질 10종을 분석대상물질로 선정하여 컬럼정제효율 및 정량방법 등을 검토하였다. 실리카겔, 플로리실, 알루미늄 및 활성탄을 사용한 정제 컬럼에서 PBDDs/PBDFs의 회수율을 GC/MSD로 분석하여 하여 얻었으며, 용출용매의 조절에 의해 PBDEs 등 방해물질의 분리가 가능하였다. 이들 실험결과를 토대로 토양 중 PBDDs/PBDFs의 분석을 위한 전처리 방법을 제안하고, 이 방법으로 토양시료를 전처리한 후 HRGC/HRMS로 분석한 결과를 검토하였다.

5. 참고문헌

1. 김태승외, 2001, 국립환경연구원 보고서, NIER No. 2001-08-600.
2. US EPA, 1999, Compendium Method TO-9A, 2nd, EPA/625/R-96/010b.
3. 日本 環境省, 1999, ポリプロモジベンゾ-para-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.

4. C.A. de Wit, 2002, an overview of brominated flame retardants in the environment, *Chemosphere*, 46, 583-642.
5. 日本 環境省, 2001, 化學物質と環境.
6. WHO/IPCS, 1998, Polybrominated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans, EHC 205.
7. J.D. Boer and S.Sakai, 2002, 22nd International Symposium on Halogenated environmental Organic Pollutant and POPs, Summery and Supplement.
8. B. Stranberg, et al., 2001, *Environ. Sci. Technol.* 35, 1078.
9. J. Choi, et al., 2001, *Organohalogen compounds*, 52.
10. T. Nakao, et al., 2002, *Organohalogen Compounds*, 56.