

브롬화 난연제인 Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs)의 화학적처리 기술 개발

유건상* · 홍용표 · 홍성욱†

안동대학교 응용화학과

†국립과학수사연구원

(접수 2013. 3. 27; 게재확정 2013. 4. 17)

Technical Development for Chemical Treatment of Brominated Flame Retardant Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs)

Keon Sang Ryoo*, Yong Pyo Hong, and Sungwook Hong

Department of Applied Chemistry, Andong National University, Andong 760-749, Korea.

*E-mail: ksr@andong.ac.kr

†National Forensic Service, 331-1, Shinwol Dong, Yangcheon Ku, Seoul 158-097, Korea

(Received March 27, 2013; Accepted April 17, 2013)

요 약. 폴리에틸렌글리콜(PEGs)과 수산화칼륨(KOH)을 이용하여 서로 다른 온도와 시간의 반응조건에 따라 PBDEs의 화학 반응을 수행하였다. PBDEs의 제거효율은 화학반응 전과 후의 농도의 차이로 측정하였다. PBDEs는 25와 50 °C의 낮은 온도에서는 제거되지 않았다. 하지만 온도를 증가시키기에 따라, 바이페닐기에 붙어있는 5-6개의 브롬이 치환되어 있는 PBDEs의 완전제거를 보이면서 σ -xylene에 있는 PBDEs의 제거효율은 점차적으로 증가하였다. 반응조건을 4시간과 150 °C까지 증가시켰을 때 PBDEs의 제거효율은 거의 100%에 도달하였다. 이와 같이 PEGs와 PBDEs의 화학반응 연구를 통해, PBDEs가 PEGs에 의해 브롬이 순차적으로 제거되는 진행에 의해서 탈브롬화 된다는 것을 확인할 수 있었다.

주제어: 폴리에틸렌글리콜, PBDEs, 탈브롬화, 오르쏘 자일렌

ABSTRACT. A chemical reaction of PBDEs was implemented using the polyethylene glycols (PEGs) and KOH, along with different reaction conditions such as temperatures and times. Removal efficiencies of PBDEs before and after chemical reaction were examined by difference of concentration. PBDEs was not removed at lower temperatures of 25 and 50 °C. However, under the increased temperature, removal efficiency of PBDEs in σ -xylene was gradually increased, showing completely removal of PBDEs containing 5-6 bromines on biphenyl frame. When increasing the reaction conditions to 4 hours and 150 °C, removal efficiency of PBDEs reached almost 100%. In studying the reaction of PEGs with PBDEs, it confirmed that the PBDEs led to less brominated by PEGs through a stepwise process with the successive elimination of bromines.

Key words: PEGs, PBDEs, Bromine elimination, σ -xylene

서 론

난연제(flame retardant)는 플라스틱, 고분자, 수지, 섬유, 페인트 등에 화재위험을 방지하기 위하여 첨가되는 물질이다. 여러 종류의 난연제 중 특히 브롬화 난연제는 가격이 저렴하고 가격에 비하여 성능이 우수하여 우리의 생활 주변이나 산업체에서 폭넓게 사용되고 있다.^{1,2} 그러나 브롬화 난연제 중 PBBs (polybrominated biphenyls)의 발암성이 확인되어 1970년 말부터 이 난연제는 사용중지된 상태이며 PBBs에 비하여 안정하다고 알려진 난연제들도 위해성이 확인되어 국가별로 사용을 제한하고 있는 실정이다. 우리

나라의 경우, 2006년 2월부터 브롬화 난연제를 취급제한 금지물질로 지정하고 제조, 수입, 사용 등을 금지하였다. 그러나 경제성, 성능면에서 브롬화 난연제를 대체할 수 있는 난연제를 찾기 어려워 여전히 PBDEs 등과 같은 브롬화 난연제가 많이 사용되고 있다. PBDEs (Fig. 1)는 바이페닐기의 수소가 브롬으로 치환되어 형성되며 페닐기 브롬원자의 위치와 수에 따라 209종의 유사체가 존재한다. 브롬화 난연제의 소비량 증가 및 광범위한 사용으로 인해 TV, 컴퓨터, 자동차 시트, 직물 등과 같은 제품 중의 브롬화 난연제는 서서히 대기로 방출되어 환경 중에 광범위하게 존재하게 된다. 최근 연구들은 지난 30여년 사이

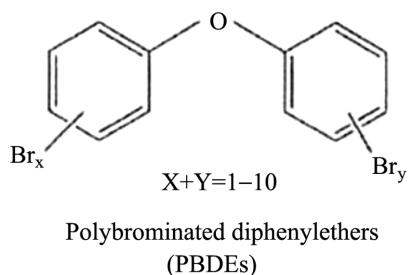


Figure 1. General structure of PBDEs.

에 대기, 토양, 수질, 퇴적물의 환경매체에서 PBDEs 유사체(congener)의 일종인 BDE 47, BDE 99, BDE 100, BDE 153, BDE 154의 농도가 증가하고 있다는 결과를 발표하였다.^{3,4} 또한 브롬화 난연제는 브롬의 함량이 매우 높아 브롬화 난연제 제조과정, 브롬화 난연제를 함유하고 있는 페플라스틱의 재활용과정 및 폐전기전자 제품의 소각 시 비의도적인 부산물로 브롬화 다이옥신류가 생성될 수 있다고 알려져 있다.⁵⁻⁹

브롬화 다이옥신류는 염화다이옥신과 독성을 나타내는 메커니즘이 유사하다고 알려져 있어,^{10,11} WHO에서는 독성의 잠재력에 대한 가능한 데이터들을 고려하여 염화다이옥신류 동종체의 독성평가계수를 사용하도록 하였다.¹²⁻¹⁴ 전 세계적으로 브롬화 다이옥신류에 대한 규제는 배출원에서의 직접적인 규제보다는 전구물질인 브롬화 난연제의 생산, 사용 그리고 소각을 제한함으로써 간접적으로 규제하고 있다. 현재 브롬화 난연제에 대한 위해성 연구가 지속적으로 진행되고 있고 과거 사용하였던 브롬화 난연제를 함유한 가전제품의 폐기에 따른 환경 중의 브롬화 다이옥신류의 환경으로의 유입은 계속 늘어날 것으로 전망되므로 이에 대한 대처가 시급한 상황이다.

이에 따라 본 연구는 기존의 전통적인 소각 처리 후의 부산물로 생성되는 브롬화 다이옥신류의 생성을 억제시킬 수 있는 대체방법으로, 경제적이면서 환경친화적인 새로운 화학적 처리기술을 개발하고자 한다.

실험방법

시약 및 재료

폴리에틸렌글리콜 600 (PEG 600, Samchun Pure Chemical Co. Ltd., Korea), 수산화칼륨(KOH, Samchun Pure Chemical Co. Ltd., Korea), IUPAC No. 18, 26, 52, 101, 155와 같은 PBDEs 혼합물(Cambridge Isotope Laboratories, INC., USA)을 본 연구의 주재료로 사용하였다. σ -Xylene, acetone, n-hexane, iso-octane, dichloromethane (Malinkrodt Baker, Inc., USA)과 같은 유기용매는 모두 HPLC급이었다. 실리카겔(Silica gel

60, Merck, Germany)은 130 °C 오븐에서 18시간 동안 활성화시킨 후 사용하였다.

실험방법

PBDEs와 PEGs의 화학반응은 회분식(batch type) 방법으로 실시하였다. 반응용기는 외부열원에 의한 가온방식을 채택하였으며 안에 있는 내용물들은 교반기를 이용하여 일정한 속도로 교반하였다. 이후 일정시간 간격마다 일정한 양의 용액을 실린지를 이용해서 반응 용기로부터 회수하였다. 회수된 용액은 PBDEs 세부분석지침에 의거하여 시료 전처리를 하였다. 반응기의 온도는 디지털 조절기로 측정하였다. 투입된 PBDEs 농도에 대비하여 PEG 600과 KOH의 양은 2.5와 1.0 w/w%로 일정하게 유지시켰다. 화학공정 중 PBDEs 처리의 최적조건을 측정하기 위하여 반응시간(1, 2, 3 및 4시간)과 반응온도(25, 50, 100 및 150 °C) 별로 시료들을 채취하였다.

분석기기

PBDEs의 정량적 수치의 결정은 전자포획 검출기(ECD)가 장착되어 있는 GC (Trace GC 2000, Italy)를 이용해 수행하였다. 각 PBDE 유사체의 분리는 15 m length \times 0.25 mm I. D. 용융 실리카 컬럼(DB 5, Sulelco Inc., USA)을 사용하였다. GC는 2단계 온도상승을 통해서 온도 프로그래밍화(temperature program) 하였다. 첫 번째 온도 상승 단계는 10 °C/min로 80 °C로부터 180 °C로, 두 번째 단계는 3 °C/min의 상승 속도로 260 °C까지 온도를 증가하였다. 운반가스로는 Ar에 10% CH₄가 섞여 있는 혼합물을 사용하였다.

결과 및 고찰

PBDEs의 GC/ECD 크로마토그램

Fig. 2는 상업적으로(AccuStandard, Inc., New Haven, USA) 구입한 PBDE 유사체(congener)들의 혼합물(IUPAC No. 18; 2,2',5-tribromodiphenyl ether, IUPAC No. 26; 2,3',5-tribromodiphenyl ether, IUPAC No. 52; 2,2',5,5'-tetrabromodiphenyl ether, IUPAC No. 101; 2,2',4,5,5'-pentabromodiphenyl ether, IUPAC No. 155; 2,2',4,4',6,6'; hexabromodiphenyl ether)을 각각 동등한 농도로 첨가하여 총 농도가 10.0 ppm을 보여주는 GC/ECD 크로마토그램이다. 첫 번째와 두 번째에 존재하는 IUPAC No. 18과 26은 3개, 세 번째에 위치하고 있는 IUPAC No. 26은 4개, 네 번째에 있는 IUPAC No. 101은 5개, 맨 마지막에 있는 IUPAC No. 155는 바이페닐기에 브롬이 6개가 붙어 있는 구조로 되어 있다. 위의 크로마토그램에서 나타난 바와 같이, 일반적으로 PBDE 유사체의 GC/ECD 분석에서 바이페닐기에 붙어있는 브롬의 수가

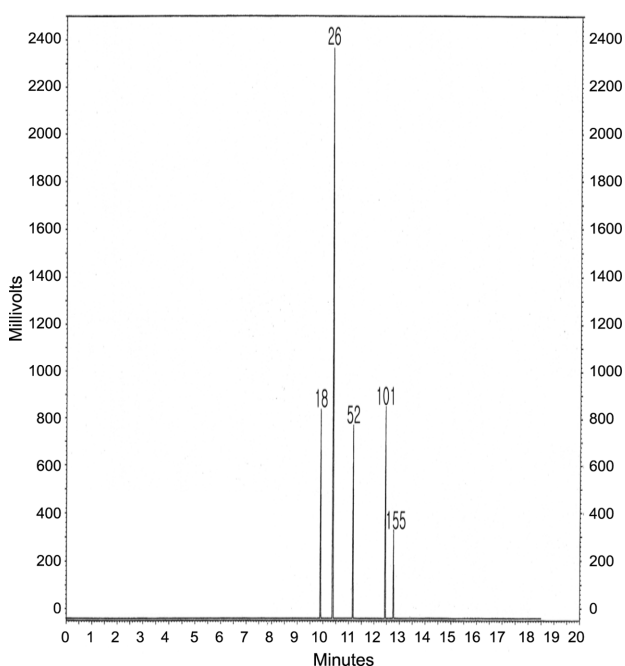


Figure 2. GC/ECD Chromatogram of authentic PBDEs mixture (IUPAC No. 18, 26, 52, 101 and 155).

많은 PBDEs 일수록 머무름 시간(retention time)이 길어지는 경향을 보인다.

반응온도에 따른 PBDEs의 제거효율

수중에 함유되어 있는 PBDEs의 화학적 처리효율의 최적조건을 찾기 위해서 우선적으로 25 °C에서부터 100 °C까지의 온도변화에 따른 실험을 시행하였다. 반응 조건은 PEG 600과 KOH 양을 수중 대비 무게비로 각각 2.5%와 1%로 하였고 반응시간은 1시간으로 고정시켰다. 반응 완료 후 수중의 PBDEs는 Fig. 3에 따라 시료전처리 및 GC/ECD로 분석 하였고, PBDEs의 제거효율(removal efficiency)은 다음 식에 의거하여 측정하였다.

$$\% \text{ Removal Efficiency of PBDEs} = \frac{\text{Initial amount of PBDEs} - \text{Residual amount of PBDEs}}{\text{Initial amount of PBDEs}}$$

Fig. 4(a)는 25 °C와 1시간의 반응조건에서 화학적 처리 후 수중에 남아 있는 PBDEs의 GC/ECD 크로마토그램이다. 그림에서 보듯 25 °C의 반응온도에서 전체적인 PBDE 피크들의 윤곽은 Fig. 3과 비교해서 거의 변화를 보이지 않았다. 이를 통해 PEGs를 이용한 PBDEs의 탈브롬화 화학적 처리방법은 반응온도 25 °C의 반응조건에서는 전혀 효력이 없다는 것을 확인 할 수 있었다.

Fig. 4(b)는 50 °C와 1시간의 반응온도 조건에서 수중에

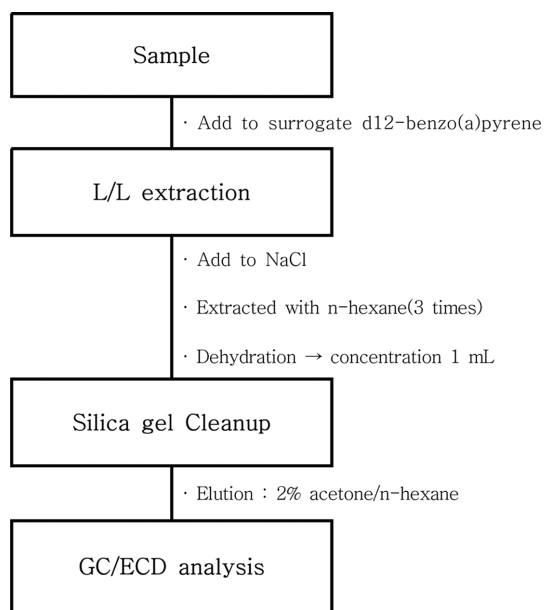


Figure 3. Analytical procedure for determination of PBDEs in water.

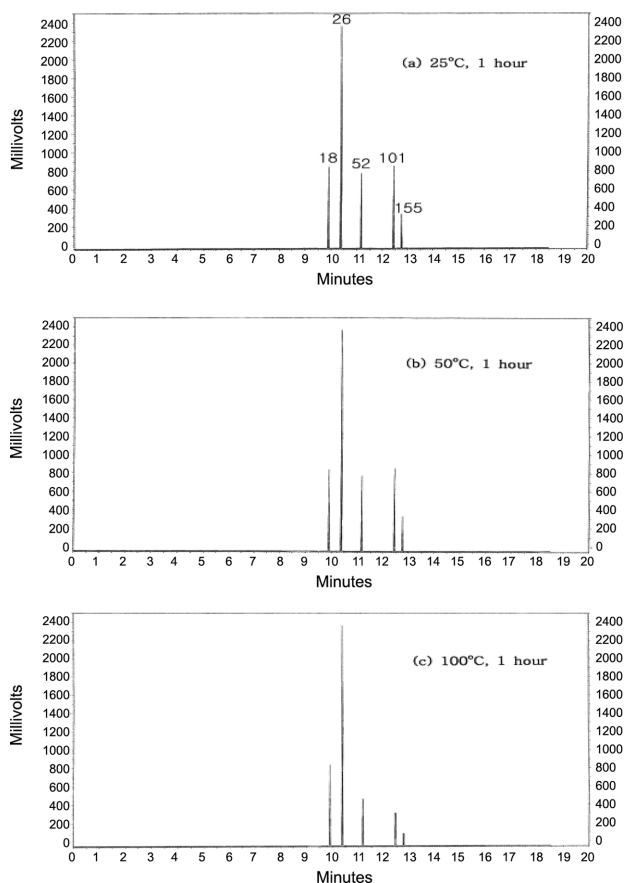


Figure 4. GC/ECD Chromatograms of PBDEs remained in water after chemical treatment of the conditions of (a) 25 °C, 1 hr (b) 50 °C, 1 hr and (c) 100 °C, 1 hr.

함유되어 있는 PBDEs를 화학적 처리한 후 잔존하는 PBDEs의 분석결과를 나타낸 GC/ECD 크로마토그램이다. 전체적으로 Fig. 4(b)의 각각의 PBDE 피크들 높이는 Fig. 3에서 보여주는 PBDE 피크들과 비교했을 때 거의 차이가 없었다. 결과적으로 수중에 들어 있는 PBDEs를 50 °C와 1 시간의 반응조건에서 화학적 처리할 경우 PBDEs를 제거하는 것이 불가능 하였다.

Fig. 4(c)는 반응온도를 100 °C까지 상승시켰을 때 수중에 잔존하는 PBDEs의 GC/ECD 크로마토그램이다. 그림에 나타난 바와 같이, PBDEs의 화학적 처리 시 온도를 100 °C로 증가하여 반응시켰을 때에는 25 °C와 50 °C 때 보다 피크들 높이의 차이를 보였다. Fig. 4(c)에서 보듯 머무름 시간 11분과 12분을 기준으로 하여, 11분 전에 존재하고 있는 IUPAC No. 18과 26의 피크들은 크기가 전혀 감소되지 않은 채로 남아 있었다. 그러나 머무름 시간 11분과 12분 시간대에 있는 IUPAC No. 52 피크의 높이는 Fig. 3의 피크와 비교했을 때 1/3 만큼 줄었고 12분 후의 IUPAC No. 101과 155 피크들의 높이는 대략 2/3 정도 감소하였다. 이런 결과를 통해 100 °C의 조건에서 PEGs를 이용한 화학적 처리 시 바이페닐기에 브롬치환기가 적게 붙어 있는 PBDEs 보다는 브롬치환기가 많이 붙어 있는 PBDEs의 제거효율이 높았다.

온도변화에 따른 연구를 검토한 결과, 수중에 들어있는 PBDEs를 화학적 방법으로 처리할 경우 25 °C와 50 °C 반응온도 조건에서는 PBDEs를 전혀 제거할 수 없어 위와 같은 낮은 반응온도는 근본적으로 적합하지 않다는 것이 검증되었다. 그러나 반응온도를 100 °C까지 증가시켜 화학적 처리할 경우에는 수중에 남아있는 PBDEs의 농도가 대략 3.35 ppm이었고 이 농도를 화학적 처리 전 PBDEs의 농도와 비교하였을 때 PBDEs의 제거효율은 33.5%이었다. 따라서 PBDEs의 화학적 처리 시 반응온도를 증가하면 처리효율도 점차적으로 증가함을 알 수 있었다.

용매에 따른 PBDEs의 제거효율

온도 변화에 따른 PBDEs의 화학적 처리 실험을 통해, 반응온도를 증가시키면 수중의 PBDEs의 제거효율도 점차적으로 증가한다는 연구결과를 얻을 수 있었다. 그러나 100 °C의 온도조건에서 PBDEs의 제거효율은 33.5%로 매우 미비한 수준이었다. 따라서 반응온도를 150 °C까지 유지할 수 있는 방법을 찾고자 하였다. 이를 위해 물 대신 끓는점이 더 높은 σ -xylene (끓는점; 144.41 °C)과 같은 유기용매를 사용하거나 부동액에 물을 섞어 온도를 적어도 150 °C 정도까지 올릴 수 있는 방법을 실험에 응용하였다.

150 °C와 1시간의 반응조건에서 부동액을 이용한 화학적 처리 실험결과, 반응 후 내용물의 일부는 시꺼멓게 타

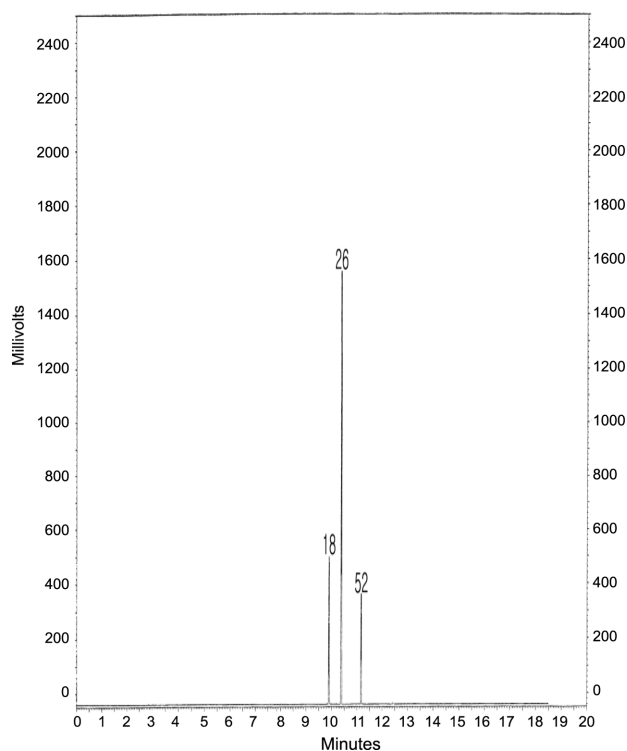


Figure 5. GC/ECD chromatograms of PBDEs remained in σ -xylene after chemical treatment of the conditions of 150 °C and 1 hr.

있었고 나머지 부분도 끈적거리 시료를 전처리하기 곤란하였고 이로 인해 PBDEs를 전혀 분석할 수 없었다. 그러나 σ -xylene 용매를 사용하였을 경우 온도를 150 °C까지 증가시켰을 때에도 실험 내내 σ -xylene이 변화되거나 전혀 증발되지 않아 물 대신 σ -xylene을 실험에 이용하였다.

Fig. 5는 150 °C와 1시간의 반응조건 후 σ -xylene에 남아 있는 PBDEs의 GC/ECD 크로마토그램이다. Fig. 5와 Fig. 4(c)의 크로마토그램을 서로 비교하였을 때 각 PBDE 피크들의 형태와 높이에 차이를 보였다. Fig. 5의 IUPAC No. 101과 155 피크는 Fig. 4(c)와는 달리 완전히 사라져 없어졌고 5개의 피크들 중에서 세 번째에 있는 IUPAC No. 52의 피크는 약 절반정도 줄어들었다. 그리고 크로마토그램 첫 번째와 두 번째에 있는 IUPAC No. 18과 26의 피크의 높이는 1/3정도 감소하였다. 위 반응 조건에서 PBDEs의 제거효율은 63.4%에 이르렀고 온도가 100 °C와 1 hr의 화학적 처리 반응조건에서 얻은 결과와 비교하였을 때 PBDEs의 제거효율이 2배 정도 증가하였다. 본 연구결과를 통해 PEGs에 의한 화학적 처리방법은 바이페닐에 있는 브롬의 치환수가 많은 PBDEs부터 브롬이 순차적으로 탈착되어지는 탈브롬화 반응임을 알 수 있었다.

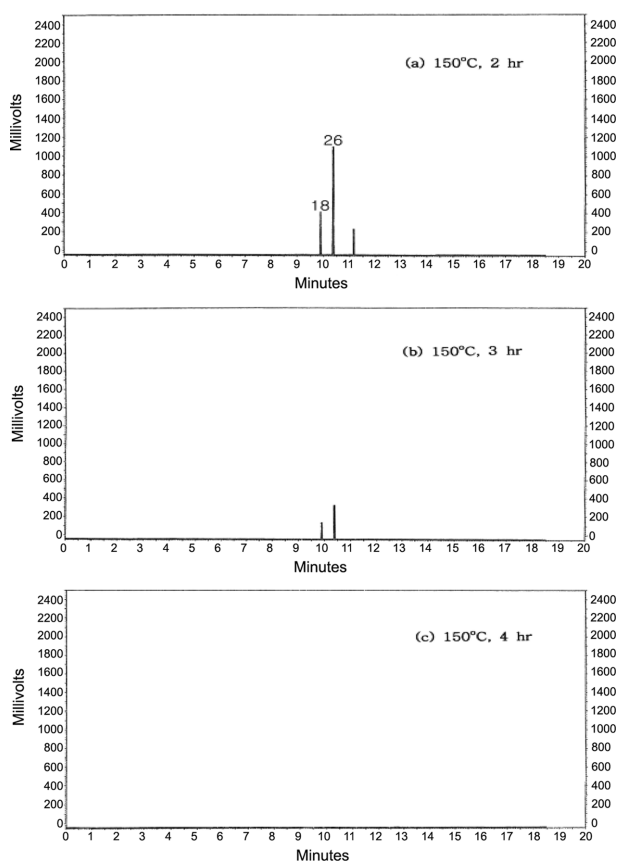


Figure 6. GC/ECD chromatograms of PBDEs remained in σ -xylene after chemical treatment of the conditions of (a) 150°C, 2 hr (b) 150°C, 3 hr and (c) 150°C, 4 hr.

반응시간에 따른 PBDEs의 제거효율

150 °C, 1 hr의 반응조건에서 σ -xylene 용매를 이용한 화학적 처리 방법을 통해 PBDEs의 제거효율이 63.4%에 이르렀다. 그러나 위의 제거효율은 아직 미흡한 효율로서 제거효율을 더욱 더 증가시킬 수 있는 방법을 찾고자 하였다. 따라서 온도는 150 °C로 고정하고 반응시간만을 2 시간, 3시간, 4시간별로 시간에 따른 PBDEs의 제거효율의 변화에 관한 연구를 시행하였다.

Fig. 6(a)는 150 °C의 온도와 σ -xylene 용매 조건에서 PEGs와 KOH를 이용하여 화학반응을 2시간 동안 진행한 후에 σ -xylene에 잔류하여 남아 있는 PBDEs의 GC/ECD 크로마토그램이다. Fig. 6(a)와 Fig. 5를 상호 비교하였을 때, Fig. 6(a)에 있는 PBDE 피크들의 높이가 약간 더 감소함을 볼 수 있었다. 그림에서 보듯, IUPAC No. 52와 IUPAC No. 18과 26의 피크의 높이는 초기 피크보다 각각 3/4과 1/2 정도 줄어들었다. 위 조건에서 PBDEs의 제거효율은 75%에 도달하였다. Fig. 6(b)는 위와 같은 조건에서 반응시간만을 1시간 더 연장시켜 3시간 동안의 화학적 처리

후 σ -xylene에 남아 있는 PBDEs의 GC/ECD 크로마토그램이다. 그림에 나타난 바와 같이, Fig. 6(b)의 크로마토그램에 있는 IUPAC No. 52의 피크는 보이지 않아 위 화학반응 조건에서 완전히 제거됨을 알 수 있었다. 덧붙여 IUPAC No. 18과 26의 경우는 피크의 크기가 상당히 줄어들었음을 볼 수 있었고 PBDEs의 제거효율은 82.5% 이었다.

Fig. 6(c)는 150°C와 4시간의 화학반응을 통해 그 결과를 나타낸 GC/ECD 크로마토그램이다. 그림에서 보듯, Fig. 6(b)에 작게나마 남아 있던 IUPAC No. 18과 26의 피크는 더 이상 보이지 않았고 이를 통해 PBDEs의 제거효율이 거의 100%에 도달함을 알 수 있었다. 위의 실험결과는 PEGs를 이용한 PBDEs 화학적 처리 시 반응온도와 더불어 반응시간도 점차적으로 증가시켰을 때 PBDEs가 더 효과적으로 제거된다는 것을 보여 주었다. 최종적으로 PEGs를 이용하여 PBDEs를 완전히 제거하기 위해서는 적어도 150 °C와 4시간의 반응조건이 필요하다는 것이 검증되었다.

결론

본 연구는 염기성 조건하에서 PEGs를 사용하여 PBDEs를 화학적 탈브롬화 시켜 PBDEs를 제거하는 화학반응으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 25-50 °C의 온도와 1시간의 화학적 처리 반응조건에서 수증의 PBDEs는 전혀 제거할 수 없었다.
- (2) 반응시간을 1시간으로 일정하게 하고 반응온도를 100 °C로 증가시켰을 경우 수증의 PBDEs의 제거효율은 33.5%이었다. 특히 바이페닐기에 브롬의 치환수가 많을 수록 PBDEs의 제거효율이 높았다.
- (3) 반응온도를 증가시키면 수증의 PBDEs의 제거효율도 점차적으로 증가한다는 연구결과를 얻을 수 있었다. 반응온도를 증가시키기 위해 물대신 σ -xylene 용매를 사용하였다.
- (4) 150 °C와 1 hr의 반응조건에서 σ -xylene 중의 PBDEs의 제거효율은 63.4%로 100 °C의 온도조건에서 보다 제거효율이 2배 정도 증가였다. 위 조건에서 브롬치환체가 5-6으로 구성되어 있는 IUPAC No. 101과 155 PBDE 유사체 피크는 완전히 제거되었다.
- (5) 150 °C의 온도조건에서, 반응시간을 더 연장하였을 때 PBDEs의 제거효율도 점차적으로 증가하는 경향을 보였다.
- (6) 최종적으로, 150 °C와 4 시간의 반응조건에서 σ -xylene 중의 PBDE 유사체 모두 완전히 제거되었으며 PBDEs의 제거효율은 100%에 도달하였다.
- (7) 본 연구에 의한 화학적 처리는 바이페닐에 있는 브

롬의 치환수가 많은 PBDEs부터 브롬이 순차적으로 탈착되어지는 탈브롬화 반응임을 알 수 있었다.

Acknowledgments. 본 연구는 동일문화재단(2012년)에서 지원하는 학술연구비에 의해서 수행되었으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. Watanabe, I.; Sakai, S. *Environment International* **2003**, *29*(6), 665.
2. Ebert, J.; Bahadir, M. *Environment International* **2003**, *29*(6), 711.
3. Herzke, D.; Berger, U.; Kallenborn, R.; T.; Nygard, T.; Venter, W. *Chemosphere* **2005**, *61*, 441.
4. Hites, R. A. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 945.
5. Park, J. K.; Jeong, D. W. *Study on Corresponding Strategy and Environmental Health Risks of Resistant*; Korea Environment Institute: September 2001.
6. Rupp, S.; Metzger, J. W. *Chemosphere* **2005**, *60*(11), 1644.
7. Wichmann, H.; Detmer, F. T. *Chemosphere* **2002**, *47*(4), 349.
8. Eljarrat, E.; Barcelo, D. *Trac Trends in analytical Chemistry* **2004**, *23*(10-11), 727.
9. Ministry of Environment *Study on Corresponding Strategy and International Regulation Trend of Flame Retardants*; June 2005.
10. WHO. Environmental Health Criteria 205, Polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, *International Program on Chemical Safety*, 1998.
11. Linda, S.; Staskai, F.; Diliberro, J. *Environment International* **2003**, *29*(6), 855.
12. Tasaki, T.; Takasuga, T.; Osaka, M.; Sakai, S. I. *Waste Management* **2004**, *24*(6), 571.
13. Takahashi, S.; Sakai, I.; Watanabe, I. *Chemosphere* **2006**, *64*(2), 234.
14. Weber, R.; Kuch, B. *Environmental International* **2003**, *29*(6), 699.