

환경시료 중 폴리브롬화비페닐(Polybrominated Biphenyls) 분석법

신선경* · 김태승 · 황승울 · 이원석 · 정영희 · 나진균
국립환경연구원 환경위해성연구부 미량물질분석과
(2002. 3. 15 접수)

Method for the Analysis of Polybrominated Biphenyls(PBBs) in Environmental Samples

S. K. Shin*, T. S. Kim, S. Y. Hwang, W. S. Lee, Y. H. Chung, J. G. Na
National Institute of Environmental Research, Incheon 404-170, Korea
(Received Mar. 15, 2002)

요 약 : 수질 및 토양 시료 중의 PBBs의 분석방법 확립을 위해 표준물질이 준비된 PBBs 22종을 대상으로 추출 및 정제 등의 전처리 회수율 및 검출한계를 환경시료로부터 얻었다. PBB의 시료 추출법으로 액/액, 속실텯, 초음파 추출법을 적용하였고, 실리카겔, 플로리실 정제겔럼의 적용성 검토 후 GC/MS로 분석하였다. 수질 시료의 경우 검출한계는 브롬화된 정도에 따라 약간의 차이를 보였고 5~10 ng/L이었으며, n-hexane, dichloromethane 및 toluene 등의 단일 용매의 평균회수율은 96~107%, n-hexane:acetone (1:1) 및 (9:1)의 혼합용매의 평균 회수율은 60~80%로 나타났다. 또한, 토양 시료의 경우 검출한계는 0.5~3.5 ng/g이었으며, 선정 용매의 평균 회수율은 속실텯 추출이 67~97% 및 초음파 추출이 64~76%로 나타났다.

Abstract : The extraction methods of PBBs from environmental samples by soxhlet extraction for solid phase and liquid-liquid extraction for liquid phase were compared. After extraction, silicagel and florilal as column clean up methods were used for the comparison of cleanup efficiency with different solvent system. Also, the analytical instruments were used GC/MSD.

The 22 kinds of PBBs 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 PBBs represented 5~10 ng/L for water and 0.5~3.5 ng/g for soil samples, respectively. The recoveries of water samples represented 96~107% in n-hexane, dichloromethane and toluene for water, and 60~80% in combined solvent with n-hexane and acetone. The recoveries of soil sample were surveyed 67~97% in soxhlet extraction and 64~76% in ultrasonic extraction with selected solvents.

Key words : brominated flame retardants(BFRs), polybrominated biphenyls(PBBs)

1. 서 론

인간 생활에 사용되는 많은 화합물들은 환경 중에

노출되어 심각한 문제를 발생시키고 있다. 이러한 물질로부터의 피해를 줄이기 위하여 각국에서는 인체위해성 및 발생량 등 환경에 미치는 다양한 요인을 분석하여 규제대상물질로 분류하여 관리하고 있으며, 그 대상물질의 범위가 점차 확대되고 있는 추세이다.

최근 새로운 환경오염의 문제로 부각되고 있는 화

★ Corresponding author
Phone : +82-(0)32-560-7096, Fax : +82-(0)32-568-2037
E-mail : shinsun@me.go.kr

합물 중 화학물질의 연소과정을 다양하게 차단하거나 지연시켜 연소를 방지할 목적으로 사용하는 난연제로서 브롬화 난연제(brominated retardant, BFR)는 환경위해성이나 브롬화 다이옥신 등의 생성 원인물질로 규제하기 시작하고 있으며, polybrominated biphenyls (PBBs)^{1,2}, polybrominated diphenyl ethers(PBDEs)^{1,3}, tetra-bromobisphenol A(TBBPA)^{1,4} 및 hexabromocyclo dodecane(HBCD)¹ 등이 대표적인 브롬화 난연제이다. 이들 물질은 플라스틱류 및 섬유 등 고분자에 혼합되거나 반응하여 존재할 수 있고 중합되지 않고 존재하는 난연제는 환경 중으로 누출될 수 있다.¹⁻⁶

PBBs에 관한 대부분의 연구는 미국의 미시간 오염사고로 문제를 발생시킨 바 있으며, 독일의 플라스틱제조 공장에서는 TBBPA나 브롬을 함유한 polybutylene terephthalate(PBT)의 화재사고가 발생하기도 하였다.⁵⁻¹¹

난연제 화학물질의 사용량과 생산량은 계속해서 증가하고 있어 사용된 난연제의 환경유입이 점차 확대되고 있으며, 규제하기 어려워지고 있다. 전세계의 난연제 사용량 중 알루미늄, 안티몬 등과 같은 무기화합물계 난연제는 약 50% 정도를 차지하고 있으며, 염소, 브롬 등을 포함한 유기화합물계 난연제는 약 25%를 차지하고 있다.⁵⁻¹¹

환경 중 이들 물질의 분포를 보면 대기 중 PBBs의 장기적인 이동은 증명되지 않았으나, 북극의 물개 시료에서 PBB의 검출은 이 혼합물이 지리적으로 넓게 분포되었음을 나타낸다. 수중 환경에서의 PBBs의 잘 알려진 배출원은 공업 폐수, 침출수 그리고 오염된 토양의 부식 등이다. PBBs는 물에서 거의 녹지 않으며, 주로 호수와 강의 저질에서 발견될 수 있다.

일반적으로 브롬화 난연제는 브롬치환수가 증가할수록 물에는 잘 녹지 않으며, 지방성분에는 쉽게 용해되어 생물체에 잔류하기 쉽다. 또한 이들 화학물질은 다양한 이성질체가 존재하며, PBBs 및 PBDEs는 각각 209종의 동족체(congener)가 존재한다. 따라서 이들 화학물질의 각각을 분석하여 정량·확인하는데에는 많은 어려움이 있다. 아직 모든 동족체에 대한 표준물질이 상품화되어 있지 않고 제한된 물질만이 표준물질로서 제공되고 있다.^{8,9}

환경시료 중 브롬화 난연제의 분석은 용매추출 및 정제과정을 필요로 하며, 정제된 시료 추출액은 GC(ECD), GC/MSD 또는 HRGC/MS를 이용하여 분석한다. PBB의 경우, 과거 사용량이 많은 나라에서 환경

중 잔류의 문제가 지속적으로 다루어지고 있다. 최근에는 주로 TBBPA와 PBDEs가 많이 사용되고 있으며 해마다 사용량이 증가하고 있어 일부 PBDE 화합물의 사용에 대한 규제도 확대되고 있다.⁷⁻¹⁸

그러므로, 본 연구에서는 브롬화 난연제 중 수질 및 토양 등 환경 중의 PBBs 오염도를 분석을 위한 시험방법을 마련하고자 실험을 수행하였다.

2. 실험

2.1 대상항목 선정

미국 EPA, WHO 등의 문헌 및 관련자료 조사 결과를 토대로 현재 각국에서 모니터링이 되거나 표준물질로 시판되고 있는 항목을 위주로 PBBs의 대상항목을 선정하였다.

2.2 기기분석 조건

환경시료와 같이 복잡한 매질중의 PBBs를 검출하는데는 가스크로마토그래프가 주로 사용되고 있다. 일반적으로 할로겐화 유기화합물의 분석에 사용되어 왔던 전자포획검출기(electron capture detector, ECD)는 단지 머무름 시간(retention time, RT)에 의해서만 물질을 확인하는 단점이 있어, 선택이온검출(selected ion monitoring, SIM) 방법을 사용하여 각각의 동족체를 비교적 정확히 확인할 수 있는 GC/MS의 사용이 급격하게 확대되고 있다.

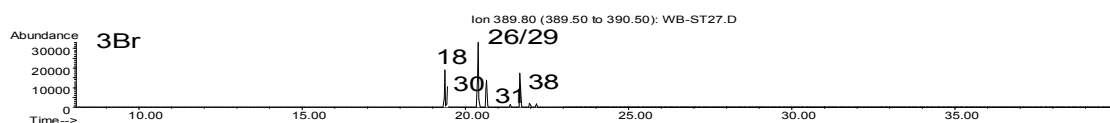
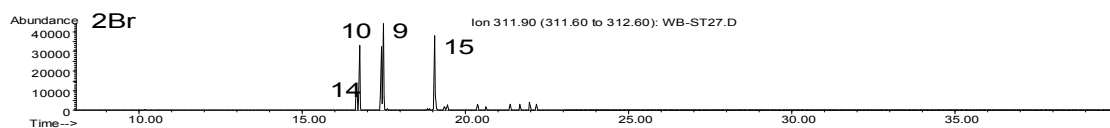
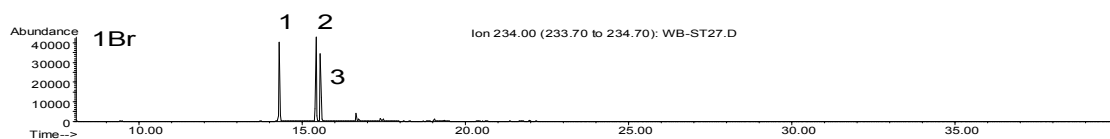
Table 1. Analytical conditions of PBBs with GC/MS

Items	Analytical Conditions
<ul style="list-style-type: none"> • GC/MS Model • Injector • Column 	<ul style="list-style-type: none"> • HP5890N • 280 °C • DB-5(60 m×0.32 mm ID×0.25 μm thickness) 100 °C(1 min, 10 °C/min) → 300(19 min)
<ul style="list-style-type: none"> • Source Temperature - MS Quad - MS Source • Carrier Gas • Injection Mode • Mode 	<ul style="list-style-type: none"> • 150 °C • 230 °C • He, 1 ml/min • Split mode • SIM(2 Function)

본 장에서 PBBs의 경우, 앞에서 제시된 GC/MS를 이용한 선택이온검출방법으로 Table 1과 같은 조건에서 분석하였으며, Table 2에 이들 물질의 머무름 시간

Table 2. PBB compounds for analysis.

	IUPAC No.	Compound	Retention Time(min)	Quantitation ion	Confirmation ion
1Br	1	2-bromobiphenyl	14.31	234.0	152.1 232.0
	2	3-bromobiphenyl	15.43		
	3	4-bromobiphenyl	15.57		
2Br	10	2,6-bromobiphenyl	16.77	311.9	309.9 313.9
	15	4,4'-bromobiphenyl	19.07		
	4	2,2'-bromobiphenyl	16.68		
	7	2,4-bromobiphenyl	17.49		
	9	2,5-bromobiphenyl	17.44		
3Br	30	2,4,6-bromobiphenyl	19.47	389.8	391.8 123.0
	18	2,2',5-bromobiphenyl	19.39		
	26	2,3',5-bromobiphenyl	20.40		
	31	2,4',5-bromobiphenyl	20.67		
	29	2,4,5-bromobiphenyl	20.40		
	38	3,4,5-bromobiphenyl	21.69		
4Br	49	2,2',4,5'-bromobiphenyl	22.19	469.7	467.7 471.7
	52	2,2',5,5'-bromobiphenyl	22.00		
	80	2,2',5,6'-bromobiphenyl	23.88		
	53	3,3',5,5'-bromobiphenyl	21.39		
5Br	101	2,2',4,5,5'-bromobiphenyl	25.24	547.6	549.6 387.8
	103	2,2',4,5',6-bromobiphenyl	23.91		
6Br	155	2,2',4,4',6,6'-bromobiphenyl	26.29	627.5	625.5 629.5
	167	2,2',4,4',5,5'-bromobiphenyl	30.17		
IS		d ₁₀ -Phenanthrance	19.74	188.1	-



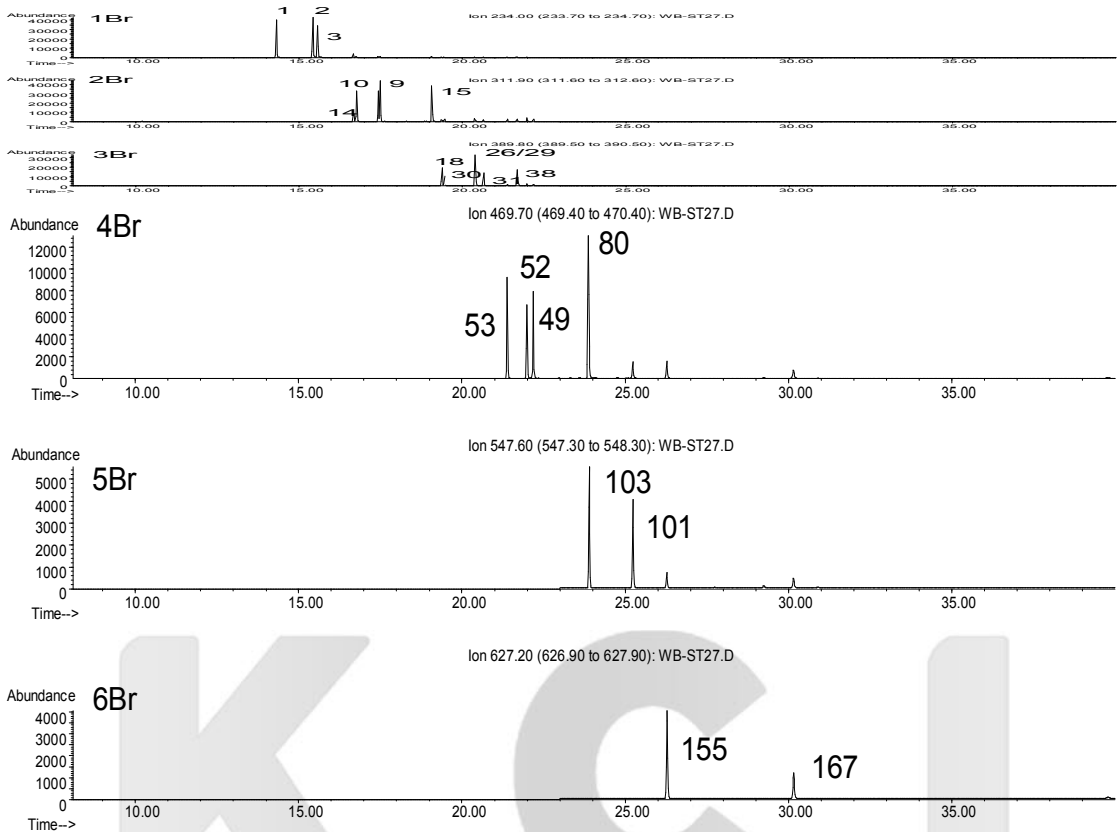


Fig. 1. GC/MS chromatograms of PBBs standards.

을 나타내었다. Fig. 1에는 22종의 PBBs의 질량 크로마토그램을 나타내었다.

2.3 전처리 및 분석방법

난연제 화합물의 추출, 정제 방법 및 분석기기의 조건 등을 확립하기 위해 PBBs 표준물질은 Table 3와

같이 두 그룹으로 분류하고 각 그룹 내에서 브롬화합물별로 대상물질을 선택하여 액/액 추출 속실텍 추출 또는 초음파 추출에 따른 추출용매별 선정대상화합물의 회수율 실험을 수행하였으며, 정제를 위한 증진물질의 종류 및 용출용매의 종류에 따른 용출패턴 등의 실험을 수행하였다 (Table 4).

Table 3. Selected PBBs compounds.

Group	No. of Br	IUPAC No.	Compound	Concentration	
				Liquid ¹ (ng/L)	Solid ² (ppb)
Group I	1 Br	1	2-bromobipheyl	10	50
		3	4-bromobipheyl	10	50
	2 Br	9	2,5-dibromobipheyl	10	50
		10	2,6-dibromobipheyl	10	50
	3 Br	18	2,2',5-tribromobipheyl	10	50

Table 3. continued

Group	No. of Br	IUPAC No.	Compound	Concentration	
				Liquid ¹ (ppt)	Solid ² (ppb)
Group I	3 Br	29	2,4,5-tribromobipheyl	10	50
		31	2,4',5-tribromobipheyl	10	50
	4 Br	49	2,2',4,4'-tetrabromobipheyl	10	50
		53	2,2',5,6'-tetrabromobipheyl	10	50
	5 Br	103	2,2',4,5',6-pentabromobipheyl	10	50
	6 Br	155	2,2',4,4',6,6'-hexabromobipheyl	10	50
169		3,3',4,4',5,5'-hexabromobipheyl	10	50	
Group II	1 Br	2	3-bromobipheyl	10	50
	2 Br	4	2,2'-dibromobipheyl	10	50
		7	2,4-dibromobipheyl	10	50
		15	4,4'-dibromobipheyl	10	50
	3 Br	26	2,3',5-tribromobipheyl	10	50
		30	2,4,6-tribromobipheyl	10	50
		38	3,4,5-tribromobipheyl	10	50
	4 Br	52	2,2',5,5'-tetrabromobipheyl	10	50
		80	3,3',5,5'-tetrabromobipheyl	10	50
	5 Br	101	2,2',4,5,5'-pentabromobipheyl	10	50
	6 Br	167	2,2',4,4',5,5'-hexabromobipheyl	10	50

¹ (liquid) : Spiked the 10 ng standard of distilled water(1 L) and then concentration until 100 μ L

² (solid) : Spiked the 500 ng standard of soil(10 g) and then concentration until 100 μ L

Table 4. Experimental and analytical conditions for PBBs.

Exp. Methods		Contents
Extraction	liquid/liquid	· n-hexane, dichloromethane, toluene · hexane:acetone (1:1) and (9:1)
	soxhlet	· n-hexane, dichloromethane, toluene · hexane:acetone (1:1) and (9:1)
	ultrasonic	· n-hexane, dichloromethane, toluene · hexane:acetone (9:1)
Clean up	applications	· acid-base treatment · silicagel and florisil column
	column	silicagel · n-hexane 100 mL · 2% acetone : n-hexane 150 mL
		florisil · 2% dichloromethane:n-hexane 150 mL
Instrument	GC(MSD)	· HP5890N

2.3.1 수질시료

수질시료 중 PBBs 및 PBDEs의 분석은 시료 1 L에 제조된 표준물질 10~100 μ 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 정제킬럼으로 불순물을 제거하였으며, 진공회전증발기를 사용하여 10 mL까지 농축한 후 질소가스로 100 μ L 이하로 최종 농축하였다. 최종 농축액에 실린지 첨가용 표준물질 100 μ L를 가해주고 GC/MS로 분석하였다.

2.3.2 토양시료

토양 중 PBBs의 분석은 실온에서 풍건한 토양 10~50 g에 표준물질 10~100 µL를 용매 적당량에 용해시킨 후 가해주고, 실온에서 건조하였다. 건조된 토양시료를 추출용매로 속실판 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

또한, 토양시료의 추출방법으로 초음파 추출방법을 사용하였다. 본 연구에서 사용한 초음파발생기로 Barnson sonifier 450(USA)가 사용되었으며, 4 A의 세기로 Duty cycle을 50%로 하였다. 실온에서 풍건한 토양 10 g에 표준물질 10~100 µL를 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 실리카겔 정제 컬럼으로 n-hexane 100 mL로 용출하여 불순물을 제거하였으며, 진공회전증발기를 사용하여 10 mL까지 농축한 후 질소가스로 100 µL로 최종 농축하였다. 최종 농축액에 실린지 첨가용 표준물질을 100 µL 가한 다음, GC/MS로 분석하였다.

2.4 검출한계

22종 폴리브롬화비페닐류 표준물질을 혼합하여 제조한 5개의 농도(50, 100, 200, 500, 1000 pg) 로 검량선을 얻기 위해 분석하고, 수질시료 1 L 및 토양시료 10 g을 추출 후 1 mL로 농축하여 S/N값이 2.5인 범위로 검출한계¹¹를 표현하였으며, Table 5에 검출한계(S/N=2.5)를 정리하였다.

Table 5. Method detection limits of PBBs

No. of Br	IUPAC No.	Compound	Water Sample (ng/L)	Soil Sample (ng/g)
1 Br	1	2-	5	0.5
	2	3-		
	3	4-		

Table 5. continued

No. of Br	IUPAC No.	Compound	Water Sample (ng/L)	Soil Sample (ng/g)
2 Br	10	2,6-	5	0.5
	15	4,4'-		
	4	2,2'-		
	7	2,4-		
	9	2,5-		
3 Br	30	2,4,6-	5	0.5
	18	2,2',5-		
	26	2,3',5-		
	31	2,4',5-		
	29	2,4,5-		
	38	3,4,5-		
4 Br	49	2,2',4,5'-	5	0.5
	52	2,2',5,5'-		
	80	2,2',5,6'-		
	53	3,3',5,5'-		
5 Br	101	2,2',4,5,5'-	10	2.0
	103	2,2',4,5',6-		
6 Br	155	2,2',4,4',6,6'-	10	3.5
	167	2,2',4,4',5,5'-		

3. 결과 및 고찰

3.1 매질 및 용매 종류에 따른 추출 효율

환경시료 중의 PBBs를 분석하기 위해서는 시료의 추출 및 정제과정이 필수적이다. 시료의 추출범으로는 액상시료의 경우 액액 추출법으로 용매의 종류에 따른 추출 회수율 및 매질의 특성에 따른 추출 효율 등에 관한 연구가 광범위하게 수행되었으며, 고상시료의 경우 기존에는 속실판추출법 및 초음파추출법이 널리 이용되었으나, 최근에는 가속용매추출법 (accelerated solvent extraction, ASE) 및 초임계유체추출법 (supercritical fluid extraction, SFE) 등이 개발되어 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 액상시료의 액/액 추출법과 고상시료의 속실판, 초음파 추출법에 대한 실험이 수행되어, 환경시료 중의 PBBs의 분석법에 대한 고찰이 이루어졌다.

3.1.1 액상시료

액상시료 중 일반적으로 널리 사용되는 액/액 추출

방법을 도입하고 용매 종류에 따른 추출효율을 얻기 위해, PBBs의 경우 디클로로메탄(dichloromethane), 노말헥산(n-hexane), 톨루엔(toluene), 헥산:아세톤(1:1) 및

(9:1) 등 5종의 추출용매를 문헌 및 자료조사를 통하여 선정·실험을 수행하였으며, Table 6 및 Fig. 2와 같은 결과를 얻었다.

Table 6. Solvent recoveries of PBBs using liquid/liquid extraction(n=3)

Extraction Solvent	IUPAC No.	Compounds	n=1	n=2	n=3	Ave.	RSD
n-Hexane	2	3-	99.54	97.71	83.79	93.68	8.61
	4	2,2'-	91.70	88.97	74.30	84.99	9.36
	7	2,4-	116.55	115.20	91.71	107.82	13.97
	15	4,4'-	90.14	98.66	83.55	90.78	7.58
	26	2,3',5-	77.51	77.29	63.02	72.61	8.30
	30	2,4,6-	130.76	130.55	102.93	121.41	16.01
	52	2,2',5,5'-	115.55	120.04	97.86	111.15	11.27
	80	3,3',5,5'-	93.39	99.65	83.03	92.03	8.39
	101	2,2',4,5',6-	109.94	117.49	95.99	106.81	9.64
	167	2,2',4,4',5,5'-	79.34	88.91	78.54	82.26	5.77
Dichloro-methane	2	3-	109.30	99.22	97.87	102.13	6.24
	4	2,2'-	103.71	91.76	88.75	94.74	7.91
	7	2,4-	125.42	106.18	102.60	111.40	12.27
	15	4,4'-	112.26	103.84	99.01	105.03	6.70
	26	2,3',5-	83.77	76.96	72.61	77.78	5.63
	30	2,4,6-	132.44	121.50	114.04	122.66	9.25
	52	2,2',5,5'-	136.80	126.98	118.37	127.38	9.22
	80	3,3',5,5'-	114.78	103.07	99.22	105.69	8.11
	101	2,2',4,5',6-	135.98	118.01	111.93	121.98	12.51
	167	2,2',4,4',5,5'-	109.98	102.95	95.49	102.81	7.25
Toluene	2	3-	88.73	84.53	97.01	90.09	6.35
	4	2,2'-	81.36	81.73	99.50	87.53	10.36
	7	2,4-	123.91	112.83	113.76	116.83	6.15
	15	4,4'-	94.66	92.19	100.01	95.62	3.99
	26	2,3',5-	82.08	74.29	79.95	78.77	4.03
	30	2,4,6-	120.96	114.79	123.66	119.80	4.54
	52	2,2',5,5'-	132.62	114.54	130.67	125.94	9.92
	80	3,3',5,5'-	114.63	102.56	109.31	108.83	6.05
	101	2,2',4,5',6-	132.14	116.89	120.51	123.18	7.97
	167	2,2',4,4',5,5'-	108.03	93.70	91.15	97.63	9.10
n-Hexane: acetone (9:1)	2	3-	70.31	88.10	70.31	76.24	3.81
	4	2,2'-	70.15	85.01	71.50	75.56	6.22
	7	2,4-	83.18	104.46	85.02	90.89	8.90
	15	4,4'-	82.93	104.21	91.05	92.73	10.97

Table 6. continued

Extraction Solvent	IUPAC No.	Compounds	n=1	n=2	n=3	Ave.	RSD
n-Hexane: acetone (9:1)	26	2,3',5'-	64.35	79.49	75.65	73.16	7.89
	30	2,4,6-	97.55	123.72	106.10	109.12	12.84
	52	2,2',5,5'-	112.85	140.79	124.70	126.11	14.80
	80	3,3',5,5'-	98.45	121.62	112.59	110.89	10.37
	101	2,2',4,5',6-	119.46	155.39	135.24	136.70	10.14
	167	2,2',4,4',5,5'-	107.26	138.97	134.40	126.87	6.24
n-Hexane: acetone (1:1)	2	3-	70.07	53.51	56.92	60.16	8.74
	4	2,2'-	70.60	49.88	58.04	59.51	10.44
	7	2,4-	84.13	66.59	69.60	73.44	9.38
	15	4,4'-	86.08	66.94	73.01	75.34	9.78
	26	2,3',5-	70.50	52.25	54.22	58.99	10.02
	30	2,4,6-	105.18	81.12	84.92	90.41	12.94
	52	2,2',5,5'-	133.56	89.51	89.76	104.28	25.36
	80	3,3',5,5'-	96.99	75.60	78.32	83.64	11.65
	101	2,2',4,5',6-	114.25	89.12	91.95	98.44	13.77
	167	2,2',4,4',5,5'-	107.63	85.02	86.13	92.93	12.74

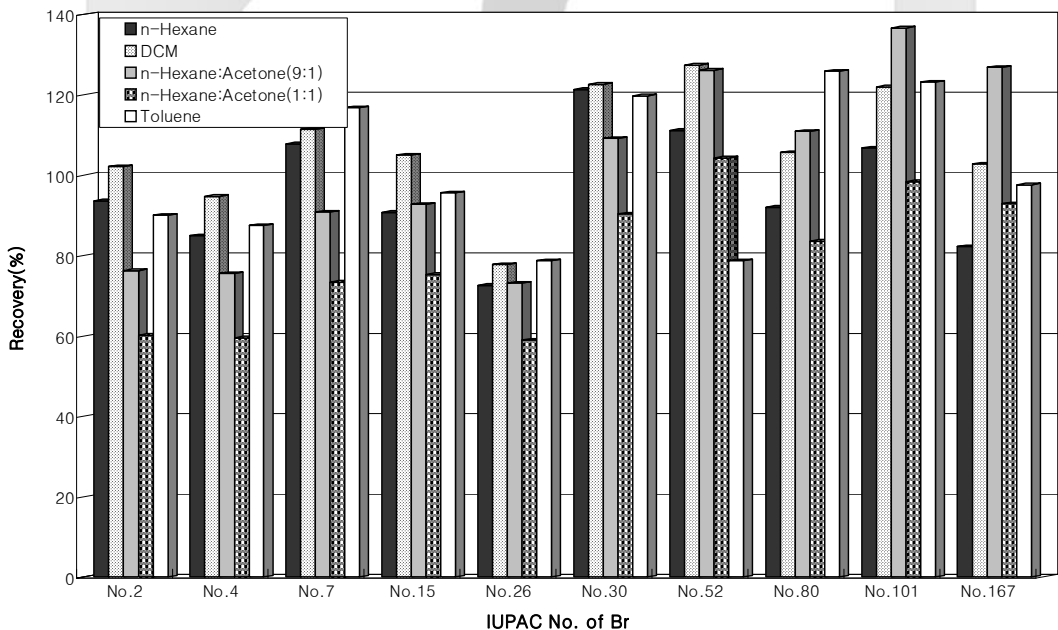


Fig. 2. Recoveries of PBBs using liquid/liquid extraction with various solvents.

디클로로메탄(dichloromethane), 노말헥산(n-hexane), 톨루엔(toluene), 헥산:아세톤(1:1) 및 (9:1) 등 5종의 추출용매의 PBBs 평균 회수율은 약 67~107%로 나타났

으며, 단일용매인 n-헥산(72~121%), 디클로로메탄(78~128%) 및 톨루엔(87~126%) 등의 평균회수율은 96~107%로 나타나, 혼합용매인 아세톤:n-헥산(1:1)(6

0~104%) 및 아세톤:n-헥산(1:9)(54~82%) 등의 평균 회수율 60~80%보다 높게 나타났다

PBBs의 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. 다음 Fig. 2는 이들 용매에 대한 PBBs의 액액 추출법의 평균 회수율을 비교하여 나타내었다.

3.1.2 고상시료

고상시료 중 폴리브롬화비페닐류의 분석법을 확립하고자 속실렛 추출법 및 초음파 추출법(ultrasonic extraction)을 이용한 용매종류별 회수율 실험을 수행하였다.

현재 시료의 추출은 속실렛 추출법이 가장 널리 사용되고 있다. 그러나 이 방법은 추출 효율은 높은 반면에 많은 유기용매의 사용과 추출시간이 오래 걸리는 단점이 있다. 최근에 개발된 방법으로 가속용매추출법과 초임계유체 추출법이 있는데, 이들 추출법은 속실렛 추출법에 비해 유기용매를 적게 사용하고 추출시간이 단축된다는 장점이 있는 반면 높은 추출효율을 얻기 위해 온도 및 압력 조절에 주의해야 한다. 또한 용매의 선택에 영향을 크게 받으며, 약간의 수분이 있어도 회수율이 급격히 떨어지는 단점이 있는 것으로 알려져 있다. 초음파 추출법은 속실렛 추출법과 회수율의 차이는 별로 없으나, 추출시간이 가속 용매 추출법이나 초임계 유체 추출법보다는 길지만, 속실렛 추출법 보다는 짧다. 초음파 추출법은 약간의 수분이 있더라도 회수율에는 영향이 적고, 복잡한 추출조건 없이 쉽게 추출을 할 수 있는 장점이 있는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서 PBBs의 추출실험에는 속실렛 추출법 및 초음파 추출방법이 적용되었으며, 디클로로메탄, 노말헥산, 톨루엔, 헥산:아세톤(1:1) 및 (9:1) 등 5종의 추출용매를 문헌 및 자료조사를 통하여 선정·실험을 수행하였다.

3.1.2.1 속실렛 추출법

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

Table 7에서 보는바와 같이 디클로로메탄(dichlorome-

thane), 노말헥산(n-hexane), 톨루엔(toluene), 헥산:아세톤(1:1) 및 (9:1) 등의 혼합 용매의 평균 회수율은 약 67~97%로 나타났으며 이 중 노말헥산이 가장 높은 평균회수율을 나타내었으며, 추출방법 및 용매와 관계 없이 일반적으로 브롬의 치환수가 증가하면 회수율이 낮아지는 경향을 보여주고 있는데 이는 고브롬화물이 저브롬화물에 비해 큰 흡착력을 갖기 때문인 것으로 판단된다. 다음의 Fig. 3은 이들 용매에 대한 PBBs의 고상시료 속실렛 추출법의 평균 회수율을 비교하여 나타내었다.

3.1.2.2 초음파 추출법

초음파 추출법은 속실렛 추출법과는 달리 추출과정 이 간단하여, 최근에 여러 종류의 매질에 널리 응용되고 있는 추출법 중의 하나이다. 또한 속실렛 추출법과 회수율에서 차이가 거의 없고 추출시간도 짧을 뿐만 아니라, 약간의 수분이 있어도 회수율에 큰 영향이 없고 복잡한 추출조건 없이도 추출할 수 있는 방법으로 알려져 있다.

본 실험에서 초음파 추출법은 5분씩 3회 추출하였으며, PBBs의 용매별 추출 효율은 Table 8에 나타내었다. 디클로로메탄(dichloromethane), 노말헥산 (n-hexane), 톨루엔(toluene) 및 헥산:아세톤(9:1) 등의 용매별 평균 회수율은 Table 8에서 보는바와 같이 약 64~76%의 범위로 헥산:아세톤(9:1)이 가장 낮게 디클로로메탄이 가장 높은 평균회수율을 나타냈으며, 속실렛 추출법에 비해 낮은 회수율을 나타내었다. 다음의 Fig. 4는 이들 용매에 대한 PBBs의 고상시료 초음파 추출법의 평균 회수율을 비교한 것이다.

3.1.2.3 추출법 비교

PBBs의 경우 속실렛 추출법 및 초음파 추출법을 비교해본 결과, 사용 용매에 따라 평균 회수율이 67~97% 및 64~76%로 추출방법에 따라 차이가 있는 것으로 나타났으며, 각각 노말헥산 및 디클로로메탄의 단일 용매가 가장 높은 회수율을 나타냈다.

또한, 속실렛 추출법은 추출 효율이 높고, 선정 용매별 회수율에 차이점이 없었으나, 초음파 추출법은 속실렛 추출법에 비해 낮은 회수율을 나타내었다. 그러나, 초음파 추출법은 복잡한 추출 조건이 없이 쉽게 추출할 수 있는 등의 장점이 있으므로, 각 시료 추출법의 장·단점을 고려하여 시료 분석시 적절한 용매의 선정 및 분석법을 선정하여 실험을 수행하면 높은 회수율을 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

Table 7. Recoveries of PBBs using soxhlet extraction(n=3)

Extraction Solvent	IUPAC No.	Compounds	n=1	n=2	n=3	Ave.	RSD
n-Hexane	1	2-	100.42	92.81	115.38	102.87	8.34
	3	4	116.52	109.05	132.00	119.19	8.54
	9	2,5-	95.01	86.35	106.05	95.80	6.83
	10	2,6-	102.34	92.96	114.90	103.40	7.67
	31	2,4',5-	97.84	93.97	114.83	102.21	8.41
	49	2,2',4,4'-	79.43	76.82	90.51	82.25	5.50
	53	2,2',5,6'-	98.65	94.81	114.47	102.64	7.88
	103	2,2',4,5',6-	72.11	75.56	85.64	77.77	5.25
	155	2,2',4,4',6,6'-	78.73	82.38	86.67	82.59	2.72
Dichloromethane	1	2-	93.08	117.79	99.31	103.39	9.60
	3	4	108.81	135.13	126.78	123.57	9.84
	9	2,5-	81.11	109.69	96.28	95.70	9.72
	10	2,6-	91.36	131.70	107.80	110.29	14.28
	31	2,4',5-	63.24	85.98	79.90	76.38	8.75
	49	2,2',4,4'-	49.88	74.43	62.91	62.40	8.35
	53	2,2',5,6'-	65.78	94.06	81.98	80.60	9.88
	103	2,2',4,5',6-	47.86	71.48	62.39	60.58	8.48
	155	2,2',4,4',6,6'-	51.24	77.26	67.24	65.25	9.34
Toluene	1	2-	81.85	90.25	89.27	87.12	3.52
	3	4	114.08	117.85	105.08	112.34	4.84
	9	2,5-	92.47	94.15	94.89	93.83	0.91
	10	2,6-	90.02	97.24	96.69	94.65	3.09
	18	2,2',5-	76.76	89.39	92.98	86.38	6.41
	29	2,4,5-	58.09	72.09	70.14	66.77	5.79
	31	2,4',5-	76.53	93.14	94.61	88.09	7.71
	49	2,2',4,4'-	66.57	87.55	86.66	80.26	9.12
	53	2,2',5,6'-	84.01	94.76	99.55	92.77	5.84
155	2,2',4,4',6,6'-	69.91	90.32	82.62	80.95	7.36	
n-Hexane: acetone (9:1)	1	2-	91.31	85.11	96.49	90.97	3.91
	3	4	120.95	104.76	110.72	112.14	5.87
	9	2,5-	60.67	61.30	74.38	65.45	5.95
	10	2,6-	93.02	81.78	96.39	90.40	5.75
	18	2,2',5-	56.42	67.53	91.28	71.75	13.02
	29	2,4,5-	56.94	57.57	69.79	61.43	5.57
	31	2,4',5-	53.21	64.20	89.86	69.09	13.84
	49	2,2',4,4'-	45.99	56.38	77.81	60.06	11.83
	53	2,2',5,6'-	66.04	68.40	90.44	74.96	10.32
103	2,2',4,5',6-	44.94	47.79	62.02	51.58	6.95	
155	2,2',4,4',6,6'-	50.87	48.96	64.05	54.63	6.28	
n-Hexane: acetone (1:1)	1	2-	76.31	87.03	69.89	77.74	6.19
	3	4	83.29	95.09	82.26	86.88	5.47
	9	2,5-	75.76	89.67	73.77	79.73	6.62
	10	2,6-	77.17	89.50	74.30	80.32	6.12
	18	2,2',5-	60.96	72.80	59.33	64.36	5.62
	29	2,4,5-	44.38	54.26	44.88	47.84	4.28
	31	2,4',5-	58.06	45.03	59.30	54.13	6.07
	49	2,2',4,4'-	53.02	65.02	52.16	56.73	5.52
	155	2,2',4,4',6,6'-	46.59	58.52	49.18	51.43	4.73

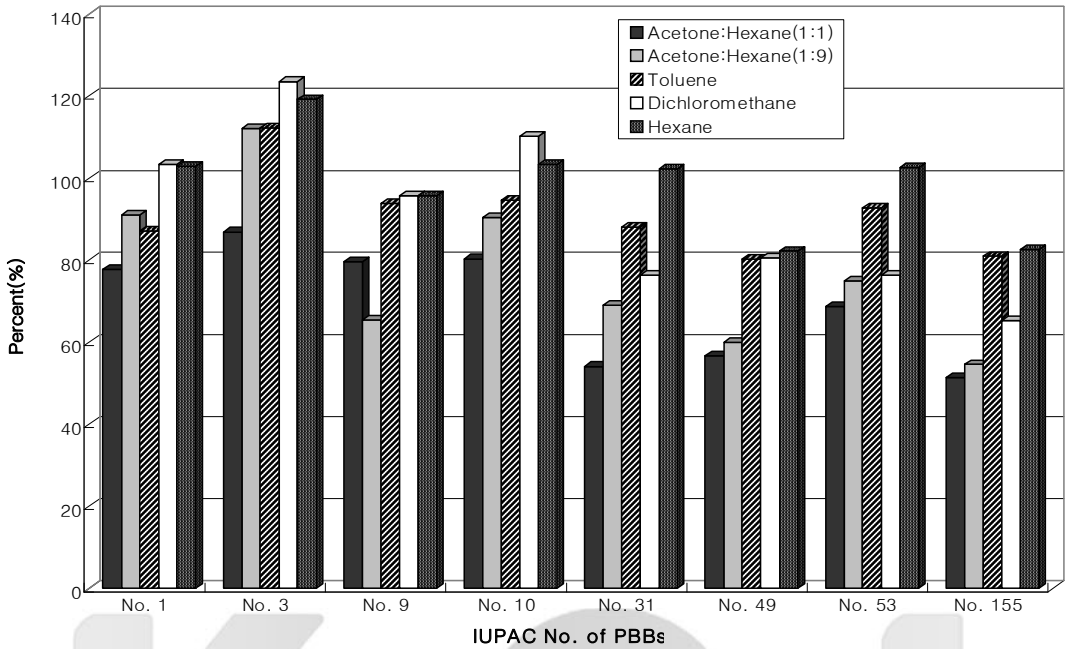


Fig. 3. Average recoveries of PBBs with Soxhlet extractions.

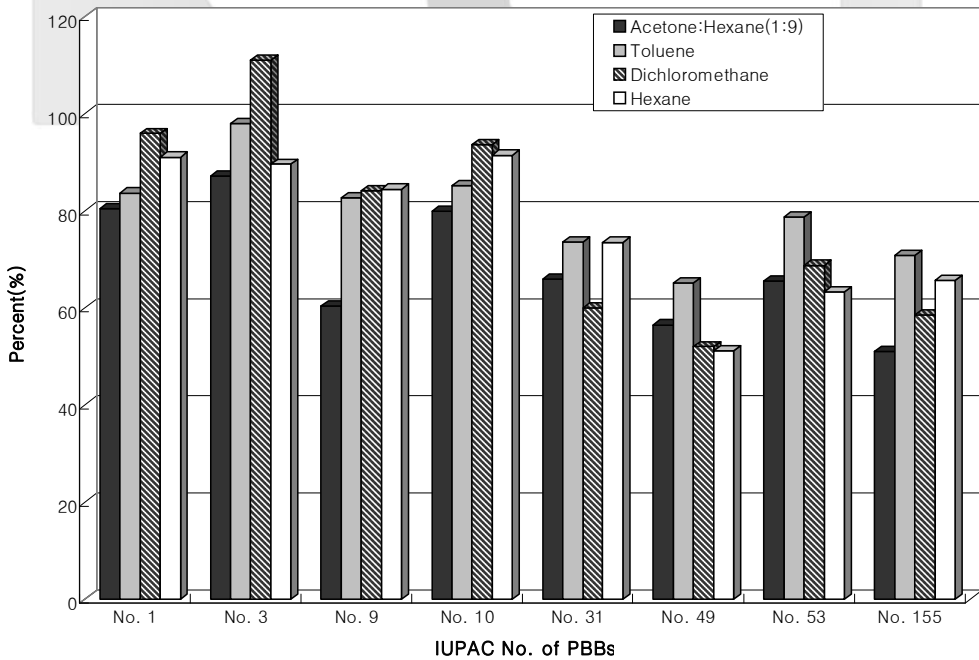


Fig. 4. Average recoveries of PBBs with ultrasonic extractions.

Table 8. Solvent recoveries using ultrasonic extraction(n=3)

Extraction Solvent	IUPAC No.	Compounds	n=1	n=2	n=3	Ave.	RSD
n-Hexane	1	2-	85.60	102.53	85.17	91.10	7.62
	3	4-	85.31	96.68	86.83	89.60	4.72
	9	2,5-	79.10	94.26	80.10	84.49	6.52
	10	2,6-	86.18	102.83	86.83	91.94	7.25
	31	2,4',5-	71.16	79.61	69.82	73.53	4.05
	49	2,2',4,4'-	34.68	61.97	56.81	51.15	10.98
	53	2,2',5,6'-	43.55	78.56	67.92	63.34	13.19
	103	2,2',4,5',6-	40.97	64.82	59.35	55.05	9.39
	155	2,2',4,4',6,6'-	56.81	70.99	69.32	65.71	5.93
Dichloromethane	1	2-	76.28	116.62	94.93	95.94	13.78
	3	4-	88.21	134.81	110.08	111.03	15.85
	9	2,5-	64.92	102.01	85.44	84.13	12.80
	10	2,6-	73.08	114.06	93.67	93.60	13.68
	31	2,4',5-	47.01	72.76	60.40	60.05	8.70
	49	2,2',4,4'-	41.24	62.92	51.92	52.03	7.26
	53	2,2',5,6'-	57.92	81.49	67.02	68.81	8.45
	103	2,2',4,5',6-	42.56	62.79	52.67	52.67	6.75
	155	2,2',4,4',6,6'-	47.92	69.02	58.91	58.62	7.13
Toluene	1	2-	70.98	84.53	95.55	83.69	8.47
	3	4-	78.40	103.54	112.11	98.01	13.08
	9	2,5-	73.16	84.97	89.83	82.65	6.33
	10	2,6-	71.36	86.85	97.50	85.24	9.25
	18	2,2',5-	66.77	71.59	73.73	70.69	2.62
	29	2,4,5-	52.80	56.09	57.13	55.34	1.69
	31	2,4',5-	71.18	74.63	75.13	73.65	1.64
	49	2,2',4,4'-	65.04	65.58	64.72	65.11	0.31
	53	2,2',5,6'-	78.85	78.71	78.68	78.75	0.07
	155	2,2',4,4',6,6'-	73.17	72.08	67.33	70.86	2.35
n-Hexane: acetone (9:1)	1	2-	95.70	72.58	73.13	80.47	10.16
	3	4-	102.61	77.63	81.30	87.18	10.29
	9	2,5-	71.60	54.82	54.74	60.39	7.48
	10	2,6-	96.44	70.96	72.29	79.89	11.03
	18	2,2',5-	80.90	64.03	59.60	68.18	8.48
	29	2,4,5-	62.97	50.48	48.93	54.13	5.89
	31	2,4',5-	77.80	61.89	58.10	65.93	7.91
	49	2,2',4,4'-	67.11	54.41	48.04	56.52	7.06
	53	2,2',5,6'-	80.07	60.47	56.18	65.58	9.67
	103	2,2',4,5',6-	56.03	47.13	40.52	47.89	5.42
	155	2,2',4,4',6,6'-	58.47	53.28	41.44	51.06	6.42

3.2 정제 컬럼 및 용출 용매별 결과

시료의 종류에 따라 다양한 정제방법이 사용되고 있으며, 고체상 시료의 정제방법으로 비교적 극성이 강한 고정상을 가진 플로리실(florsil), 실리카겔(silicagel) 및 알루미늄(alumina) 컬럼 방법이 많이 사용되고 있다. 이들은 비교적 비극성인 PBBs 화합물과 극성 방해물질의 분리에 매우 효과적이다. 그러나 이들 컬럼을 준비하고 활성화시키는데 많은 시간이 걸리는 단점이 있으므로, 상업적으로 시판되고 있는 고상 카트리지를 사용하는 방법을 이용하면 정제효율과 분석시간을 줄일 수 있다.

본 연구에서는 환경시료 중 정제과정에 대한 고찰을 위해 비교적 간편한 방법으로 정확하고 신속한 분석방법을 개발하기 위한 실리카겔, 플로리실 정제과정 및 산·염기처리과정에 대한 실험을 수행하였다.

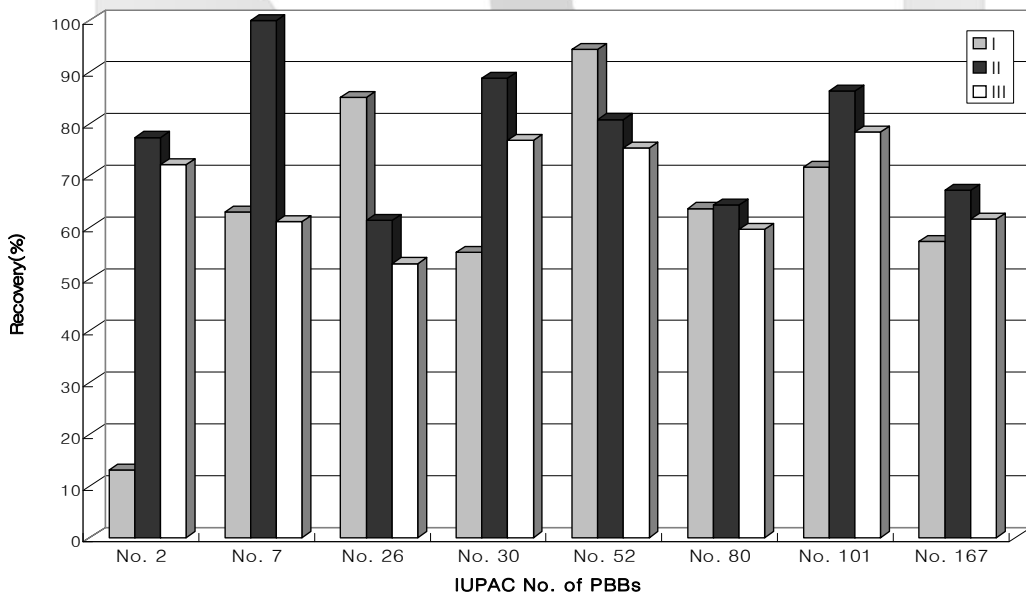
3.2.1 컬럼종류 및 용매별 용출특성 비교

문헌 및 자료를 조사한 결과 폴리브롬화비페닐류는 플로리실 및 실리카겔 컬럼 정제에서 n-헥산, 2% 아세톤/헥산 및 2% 디클로로메탄/헥산 등의 용출용매를 주

로 사용하는 것으로 조사되었다. 이러한 자료를 토대로 컬럼 및 용출용매의 종류에 따른 주요 PBBs의 용출패턴 및 회수율을 Table 9 및 Fig. 5에 나타내었다.

Table 9에서 보는 바와 각국의 용출 용매를 이용한 회수율을 조사한 결과 폴리브롬화비페닐류의 종류에 따라 약간의 차이는 있으나, 평균 회수율은 정제컬럼 I(플로리실, n-헥산 100 mL) 방법이 63%, 정제 컬럼 II(플로리실, 2% 디클로로메탄/헥산) 방법이 78% 및 정제 컬럼 III(실리카겔, 2% 아세톤/헥산) 방법이 68%로 조사되었다.

실험결과, 방법 I의 경우에는 사용한 용출 용매의 양을 100mL로 하여 일브롬화비페닐(2-monoBB) 및 이브롬화비페닐(2,4-DiBB)이 일부 용출되지 않고 컬럼에 남아 있는 것으로 나타나, 보다 정확한 회수율 측정을 위해서는 용출용매의 양을 늘리면 보다 높은 회수율을 얻을 수 있다. 그러나, 많은 양의 용출 용매를 사용하는 경우 시료를 용출하고 농축하는 등의 전처리 시간이 많이 필요하므로 단시간 적은 용매로 용출하는 방법을 분석법으로 선정하는 것이 더욱 효과적일 것으로 판단되어진다. 정제방법 II 및 III의 경우에는 플로리실



* I : Florisil column, n-Hexane 100 mL elution

* II : Florisil column, 2% DCM/n-hexane 100 mL elution

* III : Silicagel colum, 2% Acetone/n-hexane, 100 mL elution

Fig. 5. Column cleanup recoveries of PBBs using three different columns.

Table 9. Column cleanup recoveries of PBBs

Extraction Solvent	IUPAC No.	Compounds	Fr.1	Fr.2	Fr.3	Fr.4	Fr.5	Fr.6	Fr.7	Fr.8	Fr.9	Fr.10	Total
Florisol n-Hexane 100 mL (I)	2	3-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.58	2.64	9.82	13.04
	7	2,4-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.59	13.96	22.53	21.90	62.98
	26	2,3',5-	0.00	0.00	0.00	0.83	12.71	59.79	10.20	1.28	0.26	0.00	85.08
	30	2,4,6-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	15.35	25.21	14.56	0.00	55.12
	52	2,2',5,5'-	0.00	0.00	0.00	4.09	30.01	53.18	6.12	1.00	0.00	0.00	94.40
	80	3,3',5,5'-	0.00	0.00	0.23	14.25	30.02	15.15	2.73	0.85	0.38	0.00	63.61
	101	2,2',4,5',6-	0.00	0.00	0.31	15.22	38.69	14.92	2.46	0.00	0.00	0.00	71.61
167	2,2',4,4',5,5'-	0.00	0.00	1.03	25.09	24.66	6.46	0.00	0.00	0.00	0.00	57.25	
Florisol 2% DCM/ n-Hexane 100 mL (II)	2	3-	2.22	0.18	0.00	3.41	50.42	19.78	1.31	0.00	0.00	0.00	77.33.
	7	2,4-	2.38	0.20	0.00	24.19	67.02	5.90	0.00	0.00	0.21	0.00	99.90
	26	2,3',5-	2.12	0.35	2.70	50.55	4.87	0.52	0.16	0.00	0.00	0.00	61.27
	30	2,4,6-	5.34	0.22	0.00	25.16	53.76	3.95	0.33	0.00	0.00	0.00	88.76
	52	2,2',5,5'-	2.13	0.34	0.00	70.78	6.14	0.70	0.00	0.00	0.00	0.00	80.80
	80	3,3',5,5'-	2.15	0.48	27.53	30.33	2.64	0.78	0.00	0.23	0.15	0.00	64.29
	101	2,2',4,5',6-	2.10	0.50	16.25	61.99	4.36	0.95	0.00	0.00	0.14	0.00	86.29
167	2,2',4,4',5,5'-	2.13	0.00	20.98	37.47	5.19	1.41	0.00	0.00	0.00	0.00	67.18	
Silicagel 2% Acetone/ n-Hexane 100 mL (III)	2	3-	2.22	0.18	0.00	3.41	50.42	19.78	1.31	0.00	0.00	0.00	77.33.
	7	2,4-	2.38	0.20	0.00	24.19	67.02	5.90	0.00	0.00	0.21	0.00	99.90
	26	2,3',5-	2.12	0.35	2.70	50.55	4.87	0.52	0.16	0.00	0.00	0.00	61.27
	30	2,4,6-	5.34	0.22	0.00	25.16	53.76	3.95	0.33	0.00	0.00	0.00	88.76
	52	2,2',5,5'-	0.00	0.00	51.42	21.82	1.65	0.44	0.00	0.00	0.00	0.00	75.32
	80	3,3',5,5'-	2.15	0.48	27.53	30.33	2.64	0.78	0.00	0.23	0.15	0.00	64.29
	101	2,2',4,5',6-	2.10	0.50	16.25	61.99	4.36	0.95	0.00	0.00	0.14	0.00	86.29
167	2,2',4,4',5,5'-	2.13	0.00	20.98	37.47	5.19	1.41	0.00	0.00	0.00	0.00	67.18	

※ Fr. 1(0~10 mL), Fr. 2(10~20 mL), Fr. 3(20~30 mL), Fr. 4(30~40 mL), Fr. 5(40~50 mL), Fr. 6(50~60 mL), Fr. 7(60~70 mL), Fr. 8(70~80 mL), Fr. 9(80~90 mL), Fr. 10(90~100 mL)

정제 컬럼에서 용출용매의 종류에 따라 회수율이 68%와 78%로 나타나, 2% 디클로로메탄 헥산을 이용하여 정제하는 것이 보다 높은 회수율을 얻을 수 있었다. 따라서, 폴리브롬화비페닐류의 분석법 확립에는 방법 II에 사용된 플로리실 정제컬럼과 2%디클로로메탄 헥산의 용출 용매를 사용하였다.

3.2.2 산·알칼리 처리

시료 추출액 중의 산성 및 알칼리성 불순물을 제거하기 위해 진한황산(c-H₂SO₄, 2 mL) 및 수산화나트륨(1N NaOH, 10 mL)을 이용하여 산·알칼리처리과정을

한다. 본 연구에서는 이들 처리 후 속실텐 추출에 따른 PBBs 및 PBDEs의 회수율을 알아보기 위해 표준물질을 이용하여 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. 6에서 보는 바와 같이 PBBs를 산 및 알칼리 처리함에 따라 회수율이 전체 평균 44% 및 67% 정도

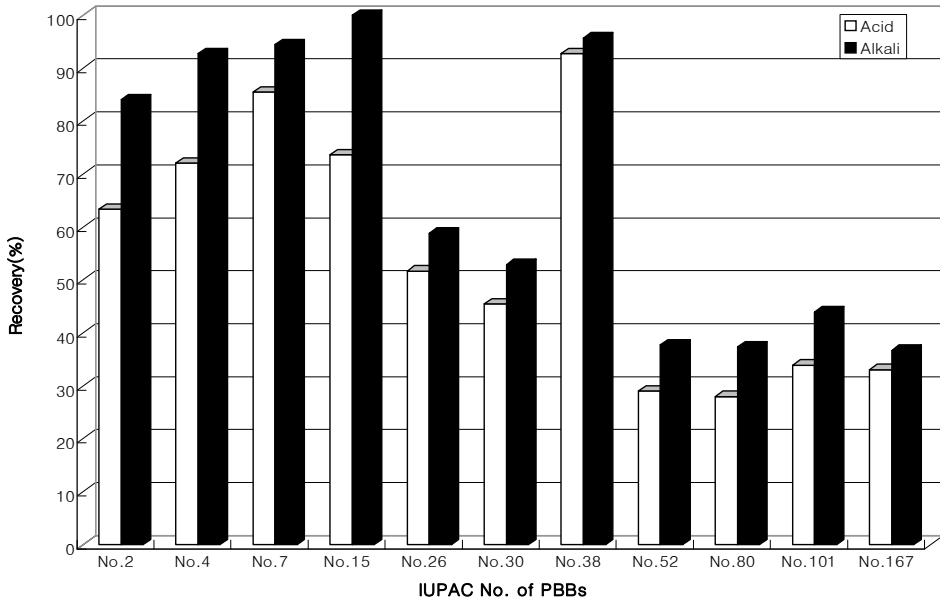
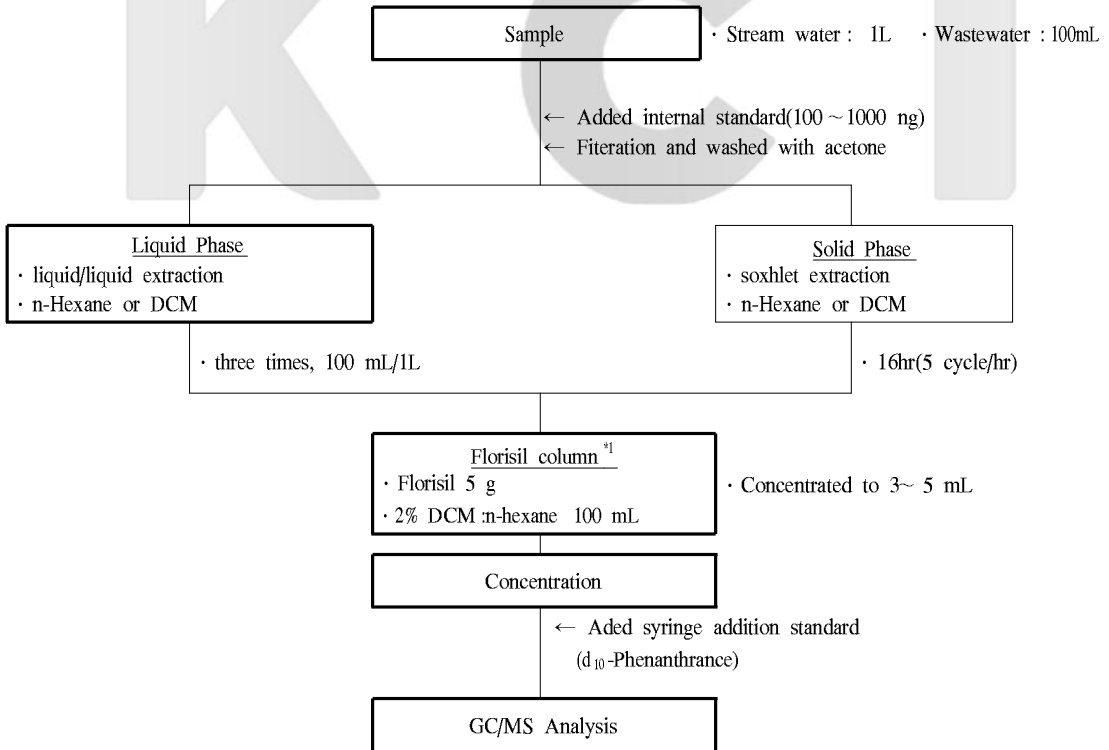


Fig. 6. PBBs recoveries by acid and alkali treatment



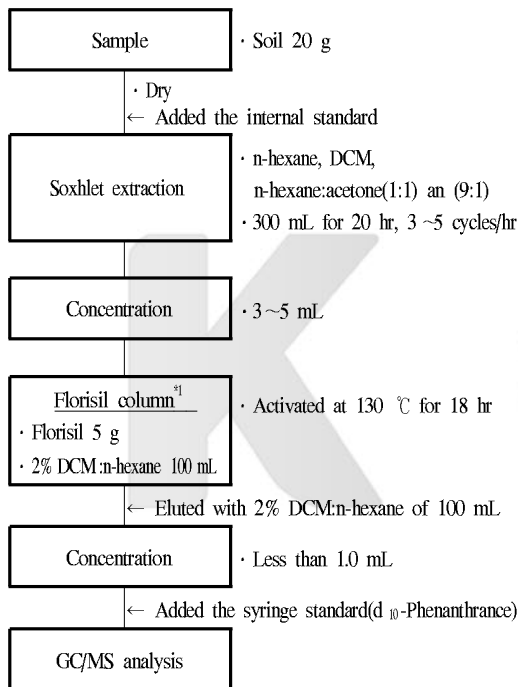
*1: Can be used the silicagel column

Fig. 7. Flowchart of PBBs in water sample

로 처리 효율이 낮게 나타났다. 그러므로 폴리브롬화비페닐류의 경우에는 본 정제과정이 간단하고 많은 용량을 할 수 있는 장점은 있으나, 회수율에 영향을 줄 수 있으므로 이를 고려하여야 할 것이다.

3.3 환경시료 중 PBBs 분석법

환경 중에서 채취된 수질 및 토양시료에 대하여 실험 결과를 토대로 제시된 수질 및 토양 시료 중의 PBBs 분석법을 적용한 결과, PBBs는 검출되지 않았다. Fig. 7과 8에 제시된 분석법의 흐름도를 나타내었다.



*1: Can be used the silicagel(5 g) column

Fig. 8. Flowchart of PBBs in soil sample

4. 결 론

최근 새로운 환경오염물질로 부각되고 있는 미규제 오염물질 중 아직 정립되지 않은 브롬화 난연제의 시험 분석방법을 국내 여건에 맞게 확립하기 위해 수질 및 토양 등 환경시료에 적용·확립하였다. 환경시료의 분석과 관련한 연구동향으로 수질 및 토양 등에 대한 속 실험법, 고상추출법, 액체추출법 등의 전처리 방법과 HPLC로 정제하는 방법 등이 조사되었다. 수질 및 토양

에 대한 PBBs의 실험결과를 아래와 같이 정리하였다.

1. 수질 및 토양의 분석방법 확립을 위해 표준물질이 준비된 PBBs 22종을 대상으로 전처리 회수율 및 검출한계를 산정하였다. PBBs의 전처리방법 중 액액 속실험, 초음파 추출 및 정제컬럼의 적용성 검토 후 GC/MS로 분석한 결과, 수질 시료의 경우 검출한계는 브롬화된 정도에 따라 약간의 차이를 보였고 5~10 ppt이었으며, n-hexane, dichloromethane 및 toluene 등의 단일 용매의 평균 회수율은 96~107%, n-hexane:acetone (1:1) 및 (9:1)의 혼합용매의 평균 회수율은 60~80%로 나타났다. 또한, 토양 시료의 경우 검출한계는 0.5~3.5 ppb이었으며, 선정 용매의 평균 회수율은 속실험 추출이 67~97% 및 초음파 추출이 64~76%로 나타났다.
2. 폴리브롬화비페닐류는 플로리실 및 실리카겔 컬럼 정제에서 n-헥산, 2% 아세톤/헥산 및 2% 디클로로메탄/헥산 등의 용출용매를 사용하여 PBBs의 용출 패턴 및 회수율을 조사한 결과 폴리브롬화비페닐류의 종류에 따라 약간의 차이는 있으나, 평균 회수율은 정제컬럼 I(플로리실, n-헥산 100 mL) 방법이 63%, 정제 컬럼 II(플로리실, 2% 디클로로메탄/헥산) 방법이 78% 및 정제 컬럼 III(실리카겔, 2% 아세톤/헥산) 방법이 68%로 조사되었다. 폴리브롬화비페닐류의 분석법 확립에는 방법 II에 사용된 플로리실 정제컬럼과 2%디클로로메탄/헥산의 용출 용매를 사용하였다.
3. PBBs를 산 및 알칼리 처리함에 따라 회수율이 전체 평균 44% 및 67% 정도로 처리 효율이 낮게 나타났다. 그러므로 폴리브롬화비페닐류의 경우에는 본 정제과정이 간단하고 많은 용량을 할 수 있는 장점은 있으나, 회수율에 영향을 줄 수 있으므로 이를 고려하여야 할 것이다.

5. 참고 문헌

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. ICES, ACME Report, "Polybrominated Biphenyls and

- Diphenylethers", 1999. (www.ices.dk/committe/acme/1999/99report/ann-4.pdf)
4. IPCS, Environmental Health Criteria 172. "Tetra-bromobisphenol A and Derivatives", WHO Geneva, 1995.
 5. 장성기의, 브롬화 난연제의 특성 및 분석현황, 한국분석과학회, Vol. 14, No. 5. (2001).
 6. 박정규외, 방염제의 환경위해성 평가 및 대응방안 연구, 한국환경정책·평가연구원, 2001
 7. Swedish EPA, "Brominated Flame Retardants", Report 5065, Stockholm, Sweden, 2000.
 8. Danish EPA, "Action Plan for Brominated Flame Retardants", 2001.
 9. Danish EPA, "Brominated flame retardants : substance flow analysis and assessment of alternatives", 1999
 10. BSEF, "An Introduction to Brominated Flame Retardants", 2000.
 11. CIS Chem. Com., "국내 난연제시장 및 환경규제 현황", 1997.
 12. 국립환경연구원, 환경 측정분석 기술 동향, 2001.
 13. U. Om, E. Jakobsson, A. Bergman, Synthesis of some ¹⁴C-labelled brominated flame retardants. *Organohalogen Compounds*, **35**, 451(1998).
 14. C. Thomsen, K. Janak, E. Lundanes, G. Becher, Determination of phenolic flame-retardants in human plasma using solid-phase extraction and gas chromatography-electron-capture mass spectrometry, *J. Chromatogr.*, **b, 750**, 1-11(2001).
 15. P. Eriksson, E. Jakobsson and A. Fredriksson, *Organohalogen Compounds* Vol. **35**, 375-377(1998).
 16. B. Jansson, R. Andersson, L. Asplund, K. Litzen, K. Nylund, U. Sellstrom, U. B. Uvemo, C. Wahlberg, U. Wideqvist, T. Odsjo, and M. Osslon, Chlorinated and brominated persistent organic compounds in biological samples from the environment. *Environ. Toxicol. Chem.*, **12(7)**, 1163(1993).
 17. H. Yamamoto, T. Okumura, Y. Nishikawa and H. Kinishi, Determination of decabromobiphenyl ether in water and sediment samples by gas chromatography with electron capture detection. *JAOAC.*, **80**, 102(1998).
 18. K. R. Kim and H. Kim, Gas Chromatographic profiling and screening for phenols as isobutoxycarbonyl derivatives in aqueous samples, *J. Chromatogr.*, **a, 866**, 87-96(2000).