

= 총설 =

브롬화다이옥신류 및 퓨란류 (PBDDs/PBDFs)의 특성 및 분석법

김태승* · 신선경

국립환경연구원 폐기물연구부 토양환경과
국립환경연구원 폐기물연구부 폐기물화학과
(2004. 2. 25. 접수, 2004. 6. 5 승인)

Analytical Methods and Characteristics of Polybrominated Dibenzo-p-Dioxins and Furans (PBDDs/PBDFs) in Environments

Tae Seung Kim* and Sun Kyoung Shin

National Institute of Environmental Research, Incheon 404-170, Korea
(Received Feb. 25, 2004, Accepted June. 5, 2004)

1. 서 론

우리의 생활 주변에서 사용하고 있는 많은 합성물질들은 가연성 물질로서 항상 화재의 위험을 내포하고 있기 때문에 연소 방지를 위한 재료가 개발되어 왔으며, 또한 많은 열이 발생하는 장치에서도 일부 사용되고 있는 물질을 난연제 (flame retardants)라 한다. 즉 난연제란 플라스틱과 같이 대부분 탄소, 수소, 산소의 유기물질로 구성되어 연소하기 쉬운 성질을 가진 물질을 물리·화학적으로 개선하여 잘 타지 못하도록 첨가하는 물질을 말한다. 이러한 난연제는 플라스틱류, 섬유류, 전자장비, 건축자재 카펫 자동차 및 비행기 등에 매우 다양하게 사용되고 있다. 따라서 환경 중에 다양한 난연제가 노출될 수 있는 가능성이 항상 존재한다. 난연제는 구성성분에 따라 크게 무기계와 유기계로 분류하며, 사용방법에 따라 반응형과 첨가형으로 구분할 수 있다. 최근 환경오염과 관련하여 브롬화 난연제의 사용에 대한 관심이 높아지고 있다.¹

세계적으로 난연제 화합물의 사용량과 생산량은 계속해서 증가하고 있어 사용된 난연제의 환경유입이

점차 확대되고 있다. 수질 및 토양 중에 존재하는 브롬화 난연제의 오염실태 및 분석방법에 대한 자료에 비하여 아직 대기 중에 포함된 이들 물질의 분석방법에 대하여는 많은 연구가 진행 중에 있으며, PBBs의 장기적인 이동은 대기중 이동이 관여할 것으로 언급되고 있고 PBDEs의 대기오염에 대한 부분적인 연구가 진행되고 있는 실정이다. 대기시료 중 브롬화 난연제의 분석은 용매추출 및 정제과정을 필요로 하며, 정제된 시료 추출액은 GC/ECD, GC/MSD 또는 HRGC/HRMS을 이용하여 분석한다. 특히, 브롬화 다이옥신류인 PBDDs/PBDFs 등은 브롬화합물의 연소과정에서 이차적으로 생성되거나 브롬화 화합물의 생산품에 부산물로 발생하여 환경 중에 노출될 수 있다. 따라서 염소화 다이옥신류와 마찬가지로 선진국에서는 최근 들어 브롬화 다이옥신류의 규제를 위한 근거 마련 및 시험방법 설정 등의 움직임이 나타나고 있다.^{2,3} 대기 중 오염 또는 소각로에서 발생하는 배출가스 중의 브롬화 다이옥신은 국내에서는 아직 체계적인 실태조사가 이루어지고 있지 않으나, 선진국에서는 이에 대한 연구와 함께 염소 및 브롬의 혼합 할로겐 치환체에 오염실태 및 분석에 대한 관심이 높아지고 있다.^{4,6} 현재 관심이 대두되고 있는 브롬화 난연제의 2차생성물인 브롬화 다이옥신류의 대기 및 토양 중 오염현황

* Corresponding author

Phone : +82+(0)32-560-7579 Fax : +82+(0)32-568-2042

E-mail : tskim99@me.go.kr

및 분석방법의 동향을 정리하고자 일반 현황은 주로 IPCS⁷ 자료를 참고로 하였으며, 최근 현황으로 다양한 자료⁸⁴⁵를 조사·보완하였다.

2. PBDDs/PBDFs의 일반적인 특징

2.1. 정의

브롬화 다이옥신류에 대한 일반적인 물리화학적 특성, 환경오염 및 인체 유해성 등에 대하여 최근 현황과 함께 IPCS 자료를 기초로 하여 정리하였다.

브롬화다이옥신류는 염소화다이옥신류와 같은 형태의 고리화합물로서 염소원소의 치환위치에 브롬원소가 치환된 것과 같다. 브롬화다이옥신류로서 polybrominated dibenzo-p-dioxins (PBDDs) 및 polybrominated furans (PBDFs)는 8개의 그룹으로 구성되어 있으며, 각각은 이성질체를 가지고 있다. 이들 화합물의 이론적인 이성질체수는 염소화다이옥신류와 마찬가지로 PBDDs가 75 중

PBDFs가 135종이며 (Table 1), 다음 Fig. 1에 PBDDs 및 PBDFs의 구조를 나타내었다 또한 염소와 브롬원소가 혼합된 경우에는 할로젠화다이옥신류 (PXDDs)가 1550개, 할로젠화퓨란류 (PXDFs)가 3050개이다 또한 독성이 클것으로 예상되는 2,3,7,8 치환 이성체는 PBDDs가 7개이며, PBDFs가 10개 있으며, PXDDs는 337개 그리고 PXDF는 647개의 이론적으로 이성체가 존재할 수 있다.³⁹ 이들 화합물의 분석방법이 매우 복잡하므로, 몇몇 종류의 PBDDs/PBDFs 및 PXDDs/PXDFs만이 분석이 가능하며, 다음의 Table 2 및 Table 3에 알려진 브롬화다이옥신류의 CAS 번호를 정리하여 나타내었다.³⁹

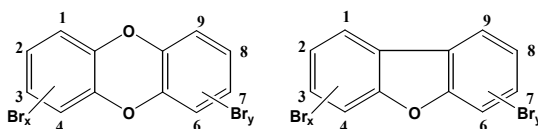


Fig. 1. Structures of PBDDs and PBDFs.

Table 1. Number of isomers, elemental compositions and molecular weights for PBDDs/PBDFs

Compound	Number of isomer		Elemental composition	Molecular weight	
	Total	2,3,7,8-substituted			
PBDDs	MoBDD	2	-	C ₁₂ H ₇ BrO ₂	263.1
	DiBDD	10	-	C ₁₂ H ₆ Br ₂ O ₂	342.0
	TrBDD	14	-	C ₁₂ H ₅ Br ₃ O ₂	420.9
	TeBDD	22	1	C ₁₂ H ₄ Br ₄ O ₂	499.8
	PeBDD	14	1	C ₁₂ H ₃ Br ₅ O ₂	578.7
	HxBDD	10	3	C ₁₂ H ₂ Br ₆ O ₂	657.6
	HpBDD	2	1	C ₁₂ HBr ₇ O ₂	736.5
	DcBDD	1	1	C ₁₂ Br ₈ O ₂	815.4
PBDFs	MoBDF	4	-	C ₁₂ H ₇ BrO	247.1
	DiBDF	16	-	C ₁₂ H ₆ Br ₂ O	326.0
	TrBDF	28	-	C ₁₂ H ₅ Br ₃ O	404.9
	TeBDF	38	1	C ₁₂ H ₄ Br ₄ O	483.9
	PeBDF	28	2	C ₁₂ H ₃ Br ₅ O	562.7
	HxBDF	16	4	C ₁₂ H ₂ Br ₆ O	641.6
	HpBDF	4	2	C ₁₂ HBr ₇ O	720.5
	DcBDF	1	1	C ₁₂ Br ₈ O	799.4
Total	210	17			

Table 2. CAS number for some PBDDs/PBDFs

PBDD congener		CAS number	PBDF congener		CAS number
1Br	Br ₁ DD	103456-34-4	Br ₁ DF		103456-35-5
	1-Br ₁ DD	105958-71-2	2-Br ₁ DF		86-76-0
	2-Br ₁ DD	105906-36-3			
2Br	Br ₂ DD	103456-37-7	Br ₂ DF		103456-40-2
	1,6-Br ₂ DD	91371-14-1	2,7-Br ₂ DF		65489-80-7
	2,7-Br ₂ DD	39073-07-9	2,8-Br ₂ DF		10016-52-1
	2,8-Br ₂ DD	105836-96-2			
3Br	Br ₃ DD	103456-38-8	Br ₃ DF		103456-41-3
			1,2,8-Br ₃ DF		84761-81-9
			2,3,8-Br ₃ DF		84761-82-0
4Br	Br ₄ DD	103456-39-9	Br ₄ DF		106340-44-7
	1,2,3,4-Br ₄ DD	104549-41-9	1,2,7,8-Br ₄ DF		84761-80-8
	2,3,7,8-Br ₄ DD	50585-41-6	2,3,7,8-Br ₄ DF		67733-57-7
5Br	Br ₅ DD	103456-36-6	Br ₅ DF		68795-14-2
	1,2,3,7,8-Br ₅ DD	109333-34-8	1,2,3,7,8-Br ₅ DF		107555-93-1
			2,3,4,6,7-Br ₅ DF		124388-77-8
			2,3,4,7,8-Br ₅ DF		131166-92-2
6Br	Br ₆ DD	103456-42-4	Br ₆ DF		103456-33-3
	1,2,3,4,7,8-Br ₆ DD	110999-44-5	1,2,3,4,6,7-Br ₆ DF		124388-78-9
	1,2,3,6,7,8-Br ₆ DD	110999-45-6	1,2,3,6,7,8-Br ₆ DF		107555-94-2
	1,2,3,7,8,9-Br ₆ DD	110999-46-7			
7Br	Br ₇ DD	103456-43-5	Br ₇ DF		62994-32-5
			1,2,3,4,6,7,8-Br ₇ DF		107555-95-3
8Br	Br ₈ DD	2170-45-8	Br ₈ DF		103582-29-2

2.2. 물리·화학적 특성⁷

PBDDs/PBDFs의 녹는점, 끓는점, 용해도, 증기압, 옥탄올-물 분배계수 및 흡착계수 등의 물리·화학적 특성에 대한 자료를 Table 4에 나타내었다. 아직 브롬화다이옥신에 대한 실험적 데이터는 많지 않으며, 예측치로 나타내기도 한다. PBDDs/PBDFs는 염소화된 화합물보다 분자량이 크며, 높은 끓는점과 낮은 수용해도를 가지나, 일반적으로 브롬화된 화합물은 지방, 기름 및 유기용매에 용해된다. PBDDs/PBDFs는 염소화된 화합물과 같이 매우 낮은 증기압을 가지고 있으

며, 상온에서 대부분 입자에 결합되어 있는 것으로 발견된다. 낮게 브롬화된 PBDDs/PBDFs는 염소화된 화합물보다 높은 계산된 pK_{ow} 값을 가지고 있다.

PBDDs/PBDFs는 빛 또는 햇빛의 존재하에서, PBDDs/PBDFs의 광분해는 PCDDs/PCDFs 보다 빠르게 일어나기 때문에 이들 화합물의 분석시 반드시 주의를 기울여야 한다. 특히 표준물질로부터 검량선을 얻기 위한 시료의 준비시에는 광분해에 대한 영향을 최소화하여야 한다.

Table 3. CAS numbers for some PXDDs/PXDFs

	PXDD congener	CAS number	PXDF congener	CAS number
1Br	Br ₁ Cl ₁ DD	109007-09-2	Br ₁ Cl ₁ DF	109264-70-2
	Br ₁ Cl ₂ DD	107227-59-8	Br ₁ Cl ₂ DF	107227-60-1
	Br ₁ Cl ₃ DD	107227-75-8	Br ₁ Cl ₃ DF	107227-56-5
			8-Br _{1-2,3,4} -Cl ₃ DF	n.g. ^b
	Br ₁ Cl ₄ DD	109264-65-5	Br ₁ Cl ₄ DF	109302-36-5
			1-Br _{1-2,3,7,8} -Cl ₄ DF	104549-43-1
			4-Br _{1-2,3,7,8} -Cl ₄ DF	115656-08-1
		Br ₁ Cl ₅ DD	109264-65-5	Br ₁ Cl ₅ DF
2Br	Br ₂ Cl ₁ DD	107227-58-7	Br ₂ Cl ₁ DF	107227-57-6
	Br ₂ Cl ₂ DD	107227-74-7	Br ₂ Cl ₂ DF	107227-55-4
	Br ₂ Cl ₃ DD	109031-99-4	Br ₂ Cl ₃ DF	107227-53-2
	Br ₂ Cl ₄ DD	109264-62-2	Br ₂ Cl ₄ DF	107207-48-7
	Br ₂ Cl ₅ DD	109264-66-6	Br ₂ Cl ₅ DF	107207-45-4
	Br ₂ Cl ₆ DD	109466-68-8	Br ₂ Cl ₆ DF	109302-39-8
3Br	Br ₃ Cl ₁ DD	n.g.	Br ₃ Cl ₁ DF	107227-54-3
	Br ₃ Cl ₂ DD	n.g.	Br ₃ Cl ₂ DF	107227-52-1
	Br ₃ Cl ₃ DD	n.g.	Br ₃ Cl ₃ DF	107207-46-5
	Br ₃ Cl ₄ DD	n.g.	Br ₃ Cl ₄ DF	107207-42-1
	Br ₃ Cl ₅ DD	n.g.	Br ₃ Cl ₅ DF	n.g.
4Br	Br ₄ Cl ₁ DD	n.g.	Br ₄ Cl ₁ DF	107227-51-0
	Br ₄ Cl ₂ DD	n.g.	Br ₄ Cl ₂ DF	107207-44-3
	1,2,3,4-Br _{4-7,8} -Cl ₂ DD	134974-39-3		
	Br ₄ Cl ₃ DD	n.g.	Br ₄ Cl ₃ DF	107207-41-0
	Br ₄ Cl ₄ DD	n.g.	Br ₄ Cl ₄ DF	n.g.
	1,2,3,4-Br _{4-6,7,8,9} -Cl ₂ DD	124728-12-7		
5Br	Br ₅ Cl _x DD	n.g.	Br ₅ Cl ₁ DF	107207-49-8
			other Br ₅ Cl _x DF	n.g.
6Br	Br ₆ Cl ₁ DD	107207-38-8	Br ₆ Cl ₁ DF	n.g.
	Br ₆ Cl ₂ DD	n.g.	Br ₆ Cl ₂ DF	107207-36-3
	1,2,4,6,7,9-Br _{6-3,8} -Cl ₂ DD	2170-44-7		
7Br	Br ₇ Cl ₁ DD	n.g.	Br ₇ Cl ₁ DF	107207-37-4

Table 4. Physical and chemical properties of some PBDDs/PBDFs

Compound	Appearance	M.P(°C)	BP(°C)	WS[log S] (mol/litre)	VP[log P] (Pa at 25 °C)	logK _{ow}	log K _{ow} (mol/litre)
PBDDs							
1-MoBDD	white needles	104-106	338.2		3.5*10 ⁻³		
2-MoBDD	n.g.	93-94.5 (90-92)	338.2	-6.12	4.0*10 ⁻³	5.62	4.39
1,6-DiBDD		207	375		1.5*10 ⁻⁴		
2,3-DiBDD	n.g.	157.2-158	375	-6.90	1.6*10 ⁻⁴	6.25	4.74
2,7-DiBDD		174-176 193-194	375		1.5*10 ⁻⁴		
2,8-DiBDD		149.5-151 (145-150)	375		1.7*10 ⁻⁴		
3,7-DiBDD				-7.24 -7.99			
1,2,3,4-TeBDD					6*10 ⁻⁷		
2,3,7,8-TeBDD	white granules	334-336	438.3	-8.72	6.4*10 ⁻⁷	7.74 6.50 7.73	5.54
1,2,3,7,8-PeBDD				-9.45		8.32	5.87
1,,2,3,4,6,7,8- HpBDD				-10.89		9.50	6.50
OcBDD		376 ^j	523.2	-11.69	4.1*10 ⁻¹¹ 9.3*10 ⁻¹⁹	10.08	6.82
PBDFs							
monoBDF					2.89-3.26		
2-MoBDF				-5.42		5.05	4.08
diBDF					4.35-4.46	5.58-6.09	
2,7-DiBDF				-6.25		5.95	4.47
triBDF							
1,2,8-TrBDF+	colourless prisms	144-148					
2,3,8-TrBDF				-7.26		6.55	4.90
2,3,7-TrBDF							
tetraBDF					6.34-6.41	7.72-8.72	
1,2,7,8-TeBDF	colourless needles	240.5-242				6.20	
2,3,7,8-TeBDF	colourless needles	301-302		-7.99		7.14 5.98	5.22
2,3,4,6-TeBDF				-7.99		7.14	5.22
pentaBDF					7.25-7.45		
1,2,3,7,8-PeBDF				-8.71		7.04 7.56 7.73	
2,3,4,7,8-PeBDF							5.54
hexaBDF					8.34		
2,3,4,6,7,8- HxBDF				-9.43		8.31	5.86
1,2,3,4,6,7,8- HpBDF					9*10 ⁻¹¹		

MP(melting point), BP(boiling point):observed value

WS(water solubility), VP(vapor pressure), log K_{ow}, log K_{sc} (Sorption coefficient) : predict value

브롬화난연제의 열분해 관한 실험에서 형성된 PBDDs/PBDFs는 800 °C에서 분해되는 것으로 나타났으나, 아직 PBDDs/PBDFs를 분해하기 위한 규정된 온도에 대한 자료는 거의 없다. PBDDs/PBDFs의 브롬원은 염소화된 경우보다 결합력이 약해 소각 등에 의해 염소화되거나 낮은 브롬화 화합물로 전환될 수 있다.

3. 인간 및 환경 중 노출^{7,12,17,22}

PBDDs/PBDFs는 자연적으로 발생하지 않는 것으로 알려져 있으며, 대부분 산업분야의 다양한 공정 및 소각 등에 의해 비의도적으로 생성되는 부산물이다. 또한 최근 보고된 총설 자료에 의하면 TV의 사용에 의해 실내 대기 중 Tri-BDFs가 25 pg/m³까지 배출되는 것으로 보고되고 있는 등 브롬화 다이옥신류의 환경오염에 대한 관심이 급격하게 증가하고 있음을 지적하고 있다.¹²

PBDDs/PBDFs는 브롬화 페놀 등과 같은 브롬화된 난연제 등에서도 불순물로 발견된다. PBDE, TBBPA 및 유도체, TBPI, hexabromocyclododecane, 4-Bromophenol, 2,4-Di-bromophenol, 2,4,6-Tribromophenol, Pentabromophenol, Tetrabromophthalic anhydride, 2,4,6-Tribromoaniline, 2,6-Dibromo-4-nitroaniline, 1,2-Bis(tribromophenoxy) ethane, Polytribromo styrene, Polydibromostyrene 등에 포함된 브롬화 다이옥신류 관련 자료를 Table 5 및 Table 6에 나타내었다.⁷

열분해 (thermolysis) 실험에 의하면 브로모페놀류, PBDEs, PBBs 및 다른 종류의 브롬화된 난연제로부터 PBDDs/PBDFs가 형성되며, 일반적으로 PBDFs는 PBDs보다 더 자주 검출된다. 최적의 PBDF 형성 온도는 순수한 난연제를 이용하는 경우 600-900 °C로 알려져 있다. 고분자 또는 Sb₂O₃의 존재하에서 최적 온도를 400 °C로 감소시키면 형성이 감소된다. 온도, 고분자 매질, Sb₂O₃ 및 금속, 금속 산화물, 수분, 산소 및 사용되는 연소 장비의 형태 등은 PBDDs/PBDFs의 수율 및 패턴에 영향을 미친다. 고분자 매질 중 PBDE 및 Sb₂O₃가 존재하면 TeBDFs가 잘 형성되며 2,3,7,8- 위치가 치환된 PBDDs/PBDFs (4Br에서 7Br)는 다양한 농도로 검출된다 (Table 7). Dumler 등^{7,18,19}은 온도에 따른 PBDE의 열분해 실험을 통하여 브롬화 다이옥신류의 생성에 대한 온도 의존성을 보여주었다 (Table 8).

플라스틱의 제조 공정 중 온도 증가 (150-300 °C)

는 몇몇 공정이 있다. Acrylonitrile butadiene styrene (ABS) 및 polybutylene terephthalate (PBT) 등과 같은 서로 다른 종류의 브롬화 난연제를 포함하고 있는 기계적인 고분자 공정 연구결과, PBDDs/PBDFs (2Br에서 8Br)는 이들 온도에서 형성된다. OBDE 및 decaBDE는 가장 높은 농도의 PBDDs/PBDFs를 형성하는데 주로 PBDFs가 형성된다. TBBPA 또는 TBPI (bis-tetrabromophthalimide ethylene)의 관찰된 농도 수준은 몇 차 정도 낮다. 브롬화된 스티렌 또는 1,2-bis(tribromophenoxy) ethane)에 의한 ABS의 공정 중에는 PBDDs/PBDFs는 검출되지 않는다. 2,3,7,8- 치환된 동족체들은 DBDE의 공정 중 검출되지 않으며, OBDE의 공정 중 극미량 검출되거나 TBBPA 및 TBPI의 공정 중 검출되지 않는다 (Table 9).

몇몇 공정에서 형성된 난연제를 포함하는 플라스틱 물질뿐만 아니라 TV, 프린터 컴퓨터 등의 알려지지 않은 난연제를 포함한 상업적인 전기제품에서도 브롬화 다이옥신류를 포함하고 있다. 사용된 고분자물질은 ABS, HIPS, 폴리스티렌, 폴리아미이드, 폴리프로필렌, 폴리우레탄, PBT로서 PBDEs, TBBPA, 브로모폴리스티렌, TBPI 등 브롬화 난연제를 520% 첨가하였다. 가장 높은 농도의 PBDDs/PBDFs는 PBDEs를 포함한 난연제에서 검출되었으며, 수천 ug/kg이다 (Table 10). 브롬화 다이옥신류 및 퓨란류의 형성에 영향을 미치는 요소는 온도와 혼합 (blending), 압출성형 (extrusion) 및 몰딩 과정이다. PBDDs가 형성되는 몇몇의 예외를 제외하고는 PBDFs가 주로 형성되며, 사브롬화물 이상 높게 브롬화된 유도체가 우세하다.⁷ 또한 DecaBDE와 Sb₂O₃를 포함하는 HIPS 플라스틱의 재생공정에서 탈브롬화반응 (debromination)은 일어나지 않았으며, PBDDs/PBDFs가 검출되었다.¹⁷

화재 및 폐기물 연소 등에 의한 자료를 정리하고 IPCS 자료 중 주요 인용문헌은 첨부하였다.⁷ TV를 포함한 개인 거주지, 컴퓨터를 포함한 사무실 및 빌딩의 실제 화재 사고 동안에 검출된 농도는 모의 실험시 검출된 농도보다 낮게 검출되었으나, 시료의 정량적인 조성은 유사하게 나타났다. PBDFs는 거의 대부분의 모든 시료에서 검출되었으나, PBDDs는 검출되지 않았다. 만약 PBDDs가 존재한다면 그들의 농도는 매우 낮다. 연소 잔재물에서 PBDFs 농도는 ug/kg 범위이나, 단일 최대치는 (mono에서 hexa) 107 mg/kg까지 관찰되었다.²³ Mono에서 hexa PBDFs의 오염된 농도는 대부분의 경우에 0.1에서 0.13 mg/m³이다.²⁴

Table 5. Concentrations of PBDFs found in brominated organic chemicals

Chemical	Concentrations of PBDDs ($\mu\text{g/kg}$)								
	sum	MoBDDs	DiBDDs	TriBDDs	TeBDDs	PeBDDs	HxBDDs	HpBDDs	OcBDD
DBDE(commercial)	0.4	-	-	-	0.05	0.35	-	-	-
DBDE(commercial)	n.d. (0.1-<5.1)	n.d. (<0.1)	n.d. (<0.1)	n.d. (<0.1)	n.d. (<0.2)	n.d. (<0.7)	n.d. (<5.1)	-	-
DBDE(commercial)	n.d.	n.d. (0.03)	n.d. (0.03)	n.d. (0.03)	n.d. (0.03)	n.d. (0.1)	n.d. (0.35)	-	-
TBBPA+derivatives (technical grade)	n.d.	-	-	n.d.	n.d.	-	-	-	-
TBBPA+derivatives (commercial)	8	n.d. (<0.5)	n.d. (<0.5)	n.d. (<0.5)	1	2	5	-	-
TBBPA+derivatives (BC52) (commercial)	0.006	-	n.d. (0.001)	n.d.	0.006	n.d.	n.d.	n.d.	n.d. (0.4)
TBBPA-oligocarbonate	n.d.	n.d. (0.1)	n.d. (0.1)	n.d. (0.1)	n.d. (0.1)	n.d. (0.2)	n.d. (0.06)	-	-
hexabromocyclo dodecane (technical)	-	-	<10	<10	<10	<10	<10	<10	-
4-Bromophenol (crude)	0.40	0.04	0.15	0.21	n.d.	-	-	-	-
(distilled)	0.14	0.07	0.07	n.d.	n.d.	-	-	-	-
(distillation residue)	39.0	14.41	12.84	11.75	n.d.	-	-	-	-
(commercial)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	-	-
2,4-Dibromophenol (crude)	0.16	0.03	0.13	n.d.	n.d.	-	-	-	-
(distilled)	0.08	0.04	0.04	n.d.	n.d.	-	-	-	-
(distillation residue)	18.75	1.37	3.13	10.76	3.49	-	-	-	-
2,4,6-Tribromo phenol (technical grade)	85.5	-	-	1.5	84.0	-	-	-	-
(crude)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
Pentabromophenol (analytical grade)	n.d.	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tetrabromophthalic anhydride (analytical grade)	n.d.	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2,4,6-Tribromo aniline (crude)	n.d.	-	-	-	n.d.	-	-	-	-
(recrystallized)	n.d.	-	-	-	n.d.	-	-	-	-
(distillation residue)	5.45	-	-	-	5.45	-	-	-	-
2,6-Dibromo-4-nitroanil line(crude)	n.d.	-	-	-	n.d.	-	-	-	-

Table 6. Concentrations of PBDFs found in brominated organic chemicals

Chemical	Concentrations of PBDDs ($\mu\text{g/kg}$)								
	sum	MoBDDs	DiBDDs	TrBDDs	TeBDDs	PeBDDs	HxBDDs	HpBDDs	OcBDD
DBDE(commercial)	0.4	-	-	-	0.05	0.35	-	-	-
DBDE(commercial)	n.d. (0.1-<5.1)	n.d. (<0.1)	n.d. (<0.1)	n.d. (<0.1)	n.d. (<0.2)	n.d. (<0.7)	n.d. (<5.1)	-	-
DBDE(commercial)	n.d.	n.d. (0.03)	n.d. (0.03)	n.d. (0.03)	n.d. (0.03)	n.d. (0.1)	n.d. (0.35)	-	-
TBBPA+derivatives (technical grade)	n.d.	-	-	n.d.	n.d.	-	-	-	-
TBBPA+derivatives (commercial)	8	n.d. (<0.5)	n.d. (<0.5)	n.d. (<0.5)	1	2	5	-	-
TBBPA+derivatives (BC52)(commercial)	0.006	-	n.d. (0.001)	n.d.	0.006	n.d.	n.d.	n.d.	n.d. (0.4)
TBBPA-oligocarbonate	n.d.	n.d. (0.1)	n.d. (0.1)	n.d. (0.1)	n.d. (0.1)	n.d. (0.2)	n.d. (0.06)	-	-
hexabromocyclo dodecane(technical)	-	-	<10	<10	<10	<10	<10	<10	-
4-Bromophenol									
(crude)	0.40	0.04	0.15	0.21	n.d.	-	-	-	-
(distilled)	0.14	0.07	0.07	n.d.	n.d.	-	-	-	-
(distillation residue)	39.0	14.41	12.84	11.75	n.d.	-	-	-	-
(commercial)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	-	-
2,4-Dibromophenol									
(crude)	0.16	0.03	0.13	n.d.	n.d.	-	-	-	-
(distilled)	0.08	0.04	0.04	n.d.	n.d.	-	-	-	-
(distillation residue)	18.75	1.37	3.13	10.76	3.49	-	-	-	-
2,4,6-Tribromo phenol									
(technical grade)	85.5	-	-	1.5	84.0	-	-	-	-
(crude)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
Pentabromophenol (analytical grade)	n.d.	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tetrabromophthalic anhydride(analytical grade)	n.d.	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2,4,6-Tribromo aniline									
(crude)	n.d.	-	-	-	n.d.	-	-	-	-
(recrystallized)	n.d.	-	-	-	n.d.	-	-	-	-
(distillation residue)	5.45	-	-	-	5.45	-	-	-	-
2,6-Dibromo-4-nitroanilli ne(crude)	n.d.	-	-	-	n.d.	-	-	-	-
1,2-Bis(tribromophenoxy)e thane	8455	n.d. (1.0)	n.d. (1.0)	107	8348	n.d. (2.0)	n.d. (5.0)	-	-
Polytribromostyrene	5.63	1.78	3.85	n.d. (0.02)	n.d. (0.02)	n.d. (0.03)	n.d. (0.11)	n.d. (0.19)	<0.38
Polydibromostyrene	n.d.	n.d. (0.02)	n.d. (0.02)	n.d. (0.02)	n.d. (0.02)	n.d. (0.02)	n.d. (0.02)	n.d. (0.02)	<0.17

Table 7. Survey on the generation of PBDFs and PBDDs during thermolysis of bromooranic flame retardants in polymer matrices^{7,20}

Flame retardant	Polymer (additive)	Conditions of thermolysis	Maximum yields of PBDFs ^b	PBDDs present ^b		
				Yes	No	
P B D E S	PentaBDE	polyuethane	DIN oven 300-800 °C	42000(Br ₁ -Br ₅)	×	
	PentaBDE	polyuethane foam	ignition vessel 670-780 °C	n.sp	×	
	PentaBDE	lamine (SiO ₂)	BIS oven 600 °C	2000(Br ₁ -Br ₅)	×	
		lamine (TiO ₂)	BIS oven 600 °C	2.6(Br ₁ -Br ₃)		×
	OctaBDE	ABS(Sb ₂ O ₃)	DIN oven 300-800 °C	280000(Br ₁ -Br ₇)	×	
	DecaBDE	polystyren(Sb ₂ O ₃)	DIN oven 300-800 °C	228000(Br ₁ -Br ₈)		×
		polypropylene(Sb ₂ O ₃)	DIN oven 300-800 °C	290000(Br ₁ -Br ₈)	×	
		HIPS(Sb ₂ O ₃)	quartz tube reactor	4300(Br ₂ -Br ₈)		×
			in nitrogen 275-835 °C in air	710(Br ₂ -Br ₆)		×
		PBT	VCI oven 400-600 °C	n.sp.(presence of Br ₁ -Br ₆)		×
DecaBDE	PBT(Sb ₂ O ₃)	DIN oven 300-800 °C	228000(Br ₁ -Br ₈)		×	
DecaBDE	PBT(Sb ₂ O ₃)	BIS oven 400-1000 °C	13800(Br ₁ -Br ₅)	×		
DecaBDE	PBT(Br ₁ -Br ₇) ^c	BIS oven in N ₂ +H ₂ O 600 °C	29500(Br ₁ -Br ₇)	×		
PBB	DecaBB	PBT	quartz tube reactor in N ₂ + 10%O ₂ 400-700 °C	100(Br ₃ -Br ₈)	×	
O T H E R S	TBBPA	PBT(Sb ₂ O ₃)	VCI oven 800 °C	41(Br ₁ ,Br ₂)	×	
	TBBPA	PBT(Sb ₂ O ₃)	BIS oven 600 °C	0.11(Br ₁ -Br ₄)	×	
	TBBPA	epoxide laminate	VCI oven 800 °C	23(Br ₁ -Br ₃)	×	
	TBBPA	polycarbonate	3 different oven (VCI,BIS,DIN) 600-800 °C	<10	×	
	TBBPA	polycarbonate	DIN oven 600 °C	8.9(Br ₁ -Br ₂)		×
	TBBPA	polycarbonate	BIS oven 600 °C	5.5(Br ₁ -Br ₆)	×	
	TBBPA	ABS	BIS oven 600 °C	0.4(Br ₂ -Br ₄)	×	
		ABS	quartz tube reactor in N ₂ +10%O ₂	3.1(Br ₁ -Br ₅)	×	
			400-700 °C			
		ABS(Sb ₂ O ₃)	VCI oven 800 °C	5.4(Br ₁ ,Br ₂)		×
			BIS and DIN ovens 600 °C	2.1(Br ₁ ,Br ₄)	×	
	Polymer linked	EP in PE	600 °C	15.313	×	
	TBBPA					
1,2-Bis(tribromo-phenoxy) ethene	ABS (Sb ₂ O ₃)	DIN oven 600 °C	500(Br ₁ -Br ₄)	×		
Tetrabromophthalic anhydride	polyuethane	DIN oven 800 °C	0.4(Br ₄)		×	
Hexabromocyclo dodecane	polystyrene	quartz tube apparats 700 °C	0.11(Br ₄ -Br ₆)	×		
Hexabromocyclo dodecane	polystyrene foam	quartz tube apparats 700 °C	0.38(Br ₂ -Br ₆)	×		
Polybrominated polystyrene	polyester	DIN oven 600 °C	36(Br ₁ -Br ₄)		×	
Dibromopropyldian	polypropylene (Sb ₂ O ₃)	DIN oven 600 °C	28(Br ₂ ,Br ₃)		×	

- continued -

Flame retardant	Polymer (additive)	Conditions of thermolysis	Maximum yields of PBDFsb	PBDDs present ^b	
				Yes	No
1,2-Bis(tetrabromop hthalimido)ethane	ABS(Sb ₂ O ₃)	DIN oven 800 °C	118(Br ₁ ,Br ₂)	×	

^b Maximum yields (mg/kg) of PBDFs(sum of homologue groups detected)^c H. Wichmann, et al., Chemosphere, 47(2002) 349-355.Table 8. Yield of PBDFs from combustion PBDE, alone and in a polypropylene matrix⁷

PBDFs	PBDF yield (mg/kg) from combustion of DBDE alone			PBDF yield (mg/kg) from combustion of DBDE in a polypropylene matrix		
	400 °C	600 °C	800 °C	400 °C	600 °C	800 °C
MonoBDFs	-	-	-	14 432	10 676	4192
DiBDFs	-	-	-	26 462	14 845	4850
TriBDFs	-	-	11	39 997	24 036	8354
TetraBDFs	-	-	28	107 517	49 677	29 147
PentaBDFs	-	-	35	37 419	18 458	6867
HexaBDFs	96	447	81	24 432	5465	948
HeptaBDFs	204	1449	959	4762	1033	353
OctaBDFs	107	860	-	-	-	-
Total	407	2756	1114	255 021	124 190	54 711

Table 9. Formation of PBDDs/PBDFs during manufacturing processes⁷

Process	Sample	Concentration (ng/m ³) ^a	
		PBDDs	PBDFs
Manufacture of PBT/glass fibre resin blended with DBDE/Sb ₂ O ₃	exhaust stream from extruder head	1	72904
Manufacture of PBT/glass fibre resin blended with TBPI	Exhaust stream from extruder head	0.05	0.78
Manufacture of PBT/glass fibre resin blended with TBBPA (BC 52)/Sb ₂ O ₃	Exhaust stream from extruder head	1.1	1.3(0.87) ^b
	exhaust stream from granulator	0.2	0.7(1.01) ^b
	Exhaust stream from injection moulding machine	n.d. (0.001-0.2)	0.08
	Exhaust stream from storage hood	n.d.(0.001-0.2)	0.006
Processing of ABS/TBBPA material	off-gas near a compounding machine	6	213
Processing of · ABS/brominated styrene terpolymer resin · ABS/1,2-bis(tribromophenoxy) ethane resin · ABS/TBBPA resin · ABS/OBDE resin	Fumes generated during extrusion	n.d.	n.d.
		n.d.	n.d.
		0.006	0.020
		0.54	1850

^a n.a. = not analysed; n.d. = not detected (detection limits in parentheses, if specified); n.sp. = not specified.^b Values in parentheses were obtained when PBT was blended with BC 52(TBBPA)-PBT-batch(-50% BC 52) instead of BC 52 powder.

Table 10. Concentration of PBDFs in several flame-retarded plastic materials^{7,22}

Resin/flame retardant	Concentration (1g/kg) ^a					
	Sum	TetraBDFs	PentaBDFs	HexaBDFs	HeptaBDFs	OctaBDF
ABS/OBDE						
· Normal moulding ^c	-	3	1100	<135000	-	-
· Abusive moulding ^c	-	170	<14000	<118000	-	-
ABS/TBBPA						
· Pre-extrusion resin	1090 (Br ₄ -Br ₇)	-	-	-	-	-
· Commercial polymer	-	n.d. (<2)	n.d. (<3)	n.d. (<20)	-	-
ABS/TBBPA						
· Recycling polymer ²²	-	<0.02	<0.04	-	-	-
ABS/PBDEs						
· Recycling polymer ²²	-	<3.04	86.28			
HIPS/PBDE						
· Recycling polymer ²²	-	0.43	4.07			
HIPS/DBDE						
· Base resin	-	10	40	<5300	-	-
· Normal Moulding ^e	-	10	50	<14300	-	-
· Abusive moulding ^e	-	10	60	<5500	-	-
· Extreme moulding ^e	-	20	200	<34100	-	-
· Pre-extrusion resin	-	-	-	-	1500	4500
· Post-extrusion resin(4 cycles at 275 °C)	-	-	-	-	9000	45000
Polystyrene/DBDE						
· Compound	194	2.7	14.6	174	-	-
· 2 casing parts manufactured from the above compound	640;13113 (Br ₁ -Br ₆)	54;39	147;106	1092;409	-	-
Polystyrenebutadiene/DBDE(Compound)	n.d.	n.d.(0.2)	n.d.(1.0)	n.d.(50)	-	-
Polystyrene						
1,2-bis(tribromophenoxy)-ethane (Compound)	n.d.	n.d.(0.7)	n.d.(2.5)	n.d.(9.7)	-	-
Polyamide/polybromostyrene (Compound)	15.3 (Br ₁ -Br ₈)	n.d. (0.2)	0.28	1.81	3.43	6.21
Polyamide/polydibromostyrene(compound)	4.18 (Br ₁ -Br ₈)	0.64	0.38	0.37	0.46	2.15
PBT/DBDE						
· Blend	-	6.2	27	151	560	280
· Base resin	-	3	20	110	-	-
· Normal Moulding ^g	-	3	2	13	-	-
· Abusive moulding ^g	-	30	>7800	>16100	-	-
· Extreme moulding ^g	-	1000	>54000	>7000	-	-

- continued -

Resin/flame retardant	Concentration (µg/kg) ^a					
	Sum	TetraBDFs	PentaBDFs	HexaBDFs	HeptaBDFs	OctaBDF
PBT/TBBPA	-	n.d.(<0.2)	n.d.(<0.1)	n.d.(<1)	-	-
· Commercial polymer	-	n.d.	n.d.	0.4-0.8	0.6-3.5	-
· Extruder granulate (n=3)	-	0.17-0.2	n.d.-0.06	0.5-2.2	1.9-3.8	-
· Moulded test articles (n=2)	-	0.14	2.13	6.14	-	-
· Compound	-	-	-	-	-	-
PBT/bromopolystyrene	-	n.d.-5	2-10	34-130	11-460	-
· Granulate(n=2)	-	-	-	-	-	-
PBT/bis-tetrabromo-phthalimide	-	-	5	35	31	-
· Granulate	-	-	-	-	-	-
PBT/TBPI	-	0.57	0.07	0.02	3.4	-
· Polymer	-	up to 0.8	0	0	0	-
· Granulate(n=2)	-	0	0	0	0	-
· Moulded test article	-	3	20	110	-	-
· Base resin	-	3	2	13	-	-
· Normal Moulding ^g	-	30	>7800	>16100	-	-
· Abusive moulding ^g	-	1000	>54000	>7000	-	-
· Extreme moulding ^g	-	-	-	-	-	-
PBT/TBBPA	-	n.d.(<0.2)	n.d.(<0.1)	n.d.(<1)	-	-
· Commercial polymer	-	n.d.	n.d.	0.4-0.8	0.6-3.5	-
· Extruder granulate (n=3)	-	0.17-0.2	n.d.-0.06	0.5-2.2	1.9-3.8	-
· Moulded test articles (n=2)	-	0.14	2.13	6.14	-	-
· Compound	-	-	-	-	-	-
PBT/bromopolystyrene	-	n.d.-5	2-10	34-130	11-460	-
· Granulate(n=2)	-	-	-	-	-	-
PBT/bis-tetrabromo-phthalimide	-	-	5	35	31	-
· Granulate	-	-	-	-	-	-
PBT/TBPI	-	0.57	0.07	0.02	3.4	-
· Polymer	-	up to 0.8	0	0	0	-
· Granulate(n=2)	-	0	0	0	0	-
· Moulded test article	-	-	-	-	-	-

Sum(homologue group)

^a -=not mentioned; n.d.=not detected(detection limit in parentheses, if specified); n.sp.=not specified.^b Normal/abusive extrusion conditions; 227 °C/246 °C; 1min/10min cycle.^c Normal/abusive moulding conditions; 225 °C/245 °C; 1min/10min cycle.^d Normal/abusive/extreme extrusion conditions; 216-218 °C/238-243 °C/266-271 °C ; 30 second/5min/7min cycle.^e Normal/abusive/extreme moulding conditions; 215-220 °C/235-245 °C/265-270 °C; 30second/5min/7min cycle.^f Normal/abusive/extreme extrusion conditions; 250-254 °C/254 °C/254 °C; 23second/5min/10min cycle.^g Normal/abusive/extreme moulding conditions; 255 °C/255 °C/255 °C; 23second/5min/10min cycle.

PBDDs/PBDFs 그리고/또는 PXDDs/PXDFs의 존재는 비산재, 도시쓰레기 소각로, 병원 또는 유해폐기물 소각로의 배출가스에서 보고되었다 (Table 11). 이들 화합물은 주로 높은 온도에서 전구물질로부터 형성되거나 소각로 후연소부에서 낮은 온도에서 디노보 합성에 의해 생성된다. PXDDs/PXDFs의 생성은 광범위한 브롬-염소의 교환 반응으로 설명된다 소각로 비산재에서 측정된 PBDDs/PBDFs 및 PXDDs/PXDFs의 양은 ng/kg에서 ug/kg의 범위이다. 2,3,7,8-치환된 동족체 중 혼합된 사할로겐화 다이옥신류 (TeXDD, Br₂Cl₂DD) 등이 검출되었다. 또한 최근 연구자료에 의하면 PBDEs를 포함하고 있는 TV 케이스나 회로판의 소각에 의한 잔재물에서의 PBDDs/PBDFs의 농도가 3,000130,000으로 ng/g 높은 농도로 검출되었다.²⁵

폐기물 처리장에서 채취된 폐기물 시료 분석 결과는 수백에서 수천 ng/kg의 PBDDs/PBDFs 및 PXDDs/PXDFs가 존재함을 보여주고 있다. 일반적으로 동족체 (homologue) 배출 패턴은 mono-에서 tetra-까지의 낮은

할로겐화된 유도체가 주종을 이룬다. 화학 실험실 폐기물은 hexaBDEFs가 15500 ng/kg의 농도로 PBDDs/PBDFs가 검출되기도 한다.²⁶ PBDDs/PBDFs는 금속을 포함한 또는 포함하지 않은 재활용 단계의 플라스틱에 존재한다. 이것은 주로 사무실 기기, 회로기판 및 다른 전기적 스캐랩들이다. 어떤 경우에는, 2,3,7,8-위치에 치환된 8종의 PBDDs/PBDFs 동족체 총 농도가 65 ug/kg 이상이다.²⁷

PBDDs/PBDFs 및 PXDDs/PXDFs (PCDDs/PCDFs 포함)는 유연 휘발류를 사용하는 모터 및 촉매 컨버터 (converters)를 장착하거나 장착하지 않은 무연 휘발류를 사용하는 모터 및 디젤엔진 등의 배출가스에서도 검출된다. 브롬화 및 염소화된 불순물 제거제 (dibromo- 및 dichloroethane)를 유연 휘발류에 사용하기 때문에, 수천 ng/m³의 높은 농도의 PXDDs/PXDFs가 이 형태의 휘발유에서 검출된다. 일반적으로 PXDFs의 농도는 PXDDs의 농도보다 높고 mono-에서 tri-로 낮게 치환된 동족체들이 주종을 이룬다.²⁸

Table 11. Detection of PBDDs/PBDFs and PXDDs/PXDFs in fly ash or flue gas from waste incinerators⁷

Waste (country)	Sample(n)	Homologue groups detected ^a				Concentrations
		PBDDs	PBDFs	PXDDs	PXDFs	
Municipal (USA)	Fly ash(1)	n.a.	n.a.	Br ₁ Cl _{3,7} DDs	Br ₁ Cl _{3,7} DFs	∑PXDDs:56 µg/kg ∑PXDFs:47 µg/kg
Municipal (n.sp.)	Fly ash(3)	n.a.	n.a.	Br ₁ Cl _{3,7} DDs	n.a.	∑PXDDs:0.5-163 µg/kg
Municipal (USA)	Fly ash(3)	n.a.	n.a.	Br ₂ Cl _{2,6} DDs	Br ₂ Cl _{2,6} DFs	∑PXDDs:772-2602ng/kg ∑PXDFs:334-1613ng/kg
Municipal (Japan)	Fly ash(1)	n.a.	n.a.	Br ₂ Cl ₂ DDs	n.d.	Br ₂ Cl ₂ DDs:0.4ng/kg
Municipal (Canada)	Fly ash(1)	n.a.	n.a.	Br ₂ Cl ₂ DDs	Br ₂ Cl _{2,6} DFs	∑PXDDs:1704ng/kg ∑PXDFs:1335ng/kg
Municipal (United kingdom)	Fly ash(3)	Di-, TrBDDs	Mo-, TrBDDs	Br ₁ Cl _{1,4,5} DDs Br ₂ Cl _{1,2} DDs	Br ₁ Cl _{1,3,4} DFsB Br ₂ Cl _{1,3} DFs	∑PBDDs:145-436ng/kg ∑PBDFs:12-325ng/kg ∑PXDDs:406-1005ng/kg ∑PXDFs:1347-2922ng/kg
Clinical (United kingdom)	Fly ash(1)	n.d. (Di, TrBDDs)	MoBDFs	Br ₁ Cl _{1,4,5} DDs Br ₂ Cl _{1,2} DDs	Br ₁ Cl _{1,3} DFs Br ₂ Cl ₁ DFs	MoBDFs:77ng/kg ∑PXDDs:705ng/kg ∑PXDFs:427ng/kg
Hazardous (Germany)	Flue gas(2)	n.sp.	n.sp.	n.a.	n.a.	∑PBDDs:0.76-0.82ng/m ³ ∑PBDFs:0.76-0.82ng/m ³

^a n.a. = not analysed; n.d. = not detected; n.sp. = not specified.

^b Estimated concentration.

4. 환경 중 거동

PBDDs/PBDFs의 환경중 거동 및 분포와 관련된 자료는 매우 한정적이다. 일반적으로, 물리화학적 특성은 PCDDs/PCDFs와 유사하다. 그러므로, 만약 PBDDs/PBDFs가 환경 중으로 배출되면 그들은 아마도 PCDDs/PCDFs와 마찬가지로 탄소 또는 지방 부분에 분포할 것이다.

대기중에 생성된 PBDDs/PBDFs는 입자상과 증기상에서 모두 검출되며, 분배비율은 브롬화 정도에 의존한다. 수질 및 토양에서 PBDDs/PBDFs의 이동에 대한 이용 가능한 실험적인 자료는 없다. Tri-에서 penta-PBDFs의 경우 저질에 흡착되어 있다는 보고가 있다.¹⁷ PBDDs/PBDFs의 물에 대한 낮은 용해도로 인해, 토양에서의 용출은 아마도 제한적 일 것이나, 유기용매 또는 휴믹산의 존재하에서는 증가할 것이다.

PBDDs/PBDFs의 환경 매질 그리고 생물 또는 생물체 내에서의 이동 및 분포 과정에 관한 실험적인 자료는 없다. 선정된 PCDDs/PCDFs, PBDDs/PBDFs 및 PXDDs/PXDFs의 계산된 옥탄올-물 분배계수의 유사성에 근거하여, PCDDs/PCDFs의 생물이용성(bioavailability)과 비교하여 예측된다.

PBDDs/PBDFs 및 PXDDs/PXDFs의 광분해는 실험실에서 석영 표면에서 유기용매를 이용하여 수행하였을 뿐만 아니라 외부 조건에서 검댕(분진) 입자 위에서 토양을 이용하여 수행되었다(Table 12). 느린 광분해 반응은 후에 더 환경적인 상관성, 조건에서 관찰되었다. 탈브롬화 반응이 주된 광화학적 경로에서 발견되었다. 다른 동족체들의 분해 속도는 그들의 브롬이 치환된 위치 패턴에 의존한다. 일반적으로, 높게 브롬화된 동족체와 측면에 브롬이 포함된 동족체들은 짧은 반감기를 가진다.

PCDDs/PCDFs는 매우 적은량이 미생물에 의해서 분해된다. 동물 및 인간에 대한 PBDDs/PBDFs의 잔류는 몇몇 연구에 나타난 바와 같이 잠재적인 농축을 의미한다. 2,3,7,8-TeBDD는 장기간 투여하는 동안에 쥐에 농축된다. PBDDs/PBDFs에 대한 생물농축(bioaccumulation, bioconcentration 또는 biomagnification) 인자는 아직 이용하기 어렵다.

5. 환경 중 잔류 농도 및 인간 노출^{58,12}

아직 PCDDs/PCDFs와 PBDDs/PBDFs의 오염도가 자주 모니터링 되지는 않고 있다. 환경 대기 중에서 PBDFs는 PBDDs보다 더 자주 검출된다. 단지 낮게 브롬화된 PBDDs (mono에서 tetra)가 MoBDDs가 ND0.85 pg/m³의 범위 농도로 자동차 터널이나 지하 저장고에서 검출된다. PBDFs는 mono-에서 hexa-BDFs 동족체가 검출되며, 검출 농도는 ND74 pg/m³. Tri에서 hexa까지의 총 PBDDs/PBDFs의 측정된 평균 농도는 독일의 자동차 터널 (motorway tennel)이 23 pg/m³, 도시가 2 pg/m³ 및 교외가 0.59 pg/m³으로 나타났다. 2,3,7,8-TeBDD는 검출되지 않았으며, 2,3,7,8-TeBDF의 최대 농도 및 1,2,3,7,8-PeBDF의 최대농도는 각각 0.28 pg/m³ 및 0.08 pg/m³이다.

실내 공기시료를 몇몇의 TV 및 컴퓨터 등의 전기 제품을 작동하고 있는 방으로부터 채취하여 분석한 결과, terta-에서 hepta-PBDFs가 검출되었으며, 검출농도는 0.231.27 pg/m³이며, PBDD는 검출되지 않았다. 컴퓨터실에서 채취된 분진 시료 중의 총 PBDF의 농도 수준은 2.45.5 ug/kg 검출되었다. 대기와 비교하면, 분진의 동족체 배출패턴은 주로 hexaBDFs 및 heptaBDFs으로 나타났다(Table 13).

수질 시료 중의 PBDDs/PBDFs의 농도 수준에 관한

Table 12. Sunlight-induced photolysis of tetrahalogenated dibenzodioxins and dibenzofurans dispersed as slid films^{7,46}

PHDDs	Estimated half-life ^a	PHDFs	Estimated half-life ^a
1,2,3,4-TeBDD	26 hr	2,3,7,8-TeBDF	35 hr
2,3,7,8-TeBDD	32 hr	2,3,7,8-TeCDF	120 hr
1,2,3,4-TeCDD	65 hr		
2,3,7,8-TeCDD	300 hr		

^a : Values derived from few data points obtained after total exposure time of 10 and 20 h; estimated accuracy of half lives ±50%

Table 13. Indoor air concentrations of PBDFs (unit : pg/m^3)^{7,12}

Congener groups	Type of room	No. of sample	Equipment in room (No./room)	Concentration
TeBDF	office	6	display and computer monitor(28)	0.210.56
	office(police central traffic control)	1	monitors(≒50)	0.41
	office(TV studio)	3	display and computer monitor(≒50)	<0.10.47
2,3,7,8-TeBDFs	office	4	monitors(≒50)	ND(0.030.08)
PeBDFs	office	6	display and computer monitor(2-8)	0.030.61
	office(police central traffic control)	1	monitors(≒50)	ND(n sp)
	office(TV studio)	3	display and computer monitor(≒50)	0.10.5
1,2,3,7,8-PeBDF	office	4	monitors(≒50)	ND(0.050.1)
2,3,4,7,8-PeBDF	office	4	monitors(≒50)	ND(0.050.1)
HxBDFs	office	10	monitor(28/ ≒50)	ND0.4(0.1)
HpBDFs	office	10	monitor(28/ ≒50)	ND(0.10.2)
OBDF	office	6	display and computer monitor(28)	ND(n sp)
Sum PBDFs	office	6	display and computer monitor(28)	0.231.18
	office	4	monitors(≒50)	0.251.27

ND : not detectable, n sp : not specified

이용할 수 있는 자료는 거의 없는 실정이다. 산업지역의 강 및 해양 저질 시료 중에서, TeBDDs는 최대 0.006 ug/kg까지 그리고 TeBDEs에서 HxBDFs는 최대 0.37 ug/kg까지 검출되었다. 도로 배수구의 저질은 PBDFs (mono에서 tri의 총계 :2.5 ug/kg; tetra에서 hepts 총계 : 0.3ug/kg) 및 PXDFs (di에서 tri 총계 ; 1.85 ug/kg)을 포함하고 있으나, PBDDs는 검출되지 않았다.

도로근처에서 채취된 토양 시료에서 monoBDFs 및 DiBDFs (총 1.3ug/kg), tetra 및 PeBDFs (총 0.02ug/kg), 그

리고 PXDFs (총 1ug/kg)는 검출되었으나, PBDDs는 검출되지 않았다. 소각장 주변 및 금속 제련공장 주변의 토양에서는 PBDFs가 100ug/kg까지 검출되었으나, PBDDs는 검출되지 않았다. 도시폐기물 처리 시설에서 채취된 하수 슬러지 시료에서는 총 PBDF 농도 범위가 ND3ug/kg까지 검출되었다. 어떤 한 경우에는 극미량 (trace)의 TeBDDs 및 2,3,7,8-TeBDF가 검출되었다. 생물 퇴비시료에서는 거의 PBDDs/PBDFs가 검출되지 않았다. 다음의 Table 14 및 15에 요약하였다.

Table 14. PBDFs detected in sewage sludge eight samples from municipal wastewater treatment plants in Germany^{7,30}

PBDFs	Concentration(ug/kg)
MoBDFs	0.050.67
DiBDFs	0.271.99
TrBDFs	0.070.20
TeBDFs	0.030.23
PeBDFs	ND0.01
Sum of mono- to PeBDFs	0.293.05

Table 15. Concentration of PBDFs and other polyhalogenated aromatic compounds in sewage sludge^{7,30}

Compounds	Concentration(ug/kg)			
	Range	Median	Mean	SD
Mono- to PeBDFs	0.213.05	1.11	1.17	0.92
Tri- to HpBDFs	0.4917.73	8.37	8.58	5.51
PCBs	2333456	674	911	767
Total PCDDs	3.2727.82	9.20	10.71	6.89
Total PCDFs	0.187.09	0.53	1.07	1.83

* SD : standard deviation

6. 독 성

PBDDs/PBDFs의 인간 노출 및 건강 효과에 대한 자료는 없다. 2,3,7,8-TeBDD/TeBDD 노출로 인한 급만성 독성은 염소좌창(chlorance)이다. 다른 연구에서는 브롬화 난연제를 사용으로 인해 PBDDs/PBDFs에 노출된 화학공장의 남성은 면역학적 및 임상학적으로 실험되었다. 비록 면역학적인 파라미터에서 미소한 변화가 나타났을지라도, 그들 건강 상태에 대한 전반적인 평가는 면역 체계에 대한 2,3,7,8-TeBDD/TeBDF의 영

향으로 폭로할 수 없다. PBDDs/PBDFs에 의한 발암성은 보고되어 있지 않다. 연어 (*Oncorhynchus mykiss*)을 이용하여 PBDDs/PBDFs 동족체들의 ELSMB (early life stage mortality bioassay)를 수행한 결과, 4개 이상의 브롬치환체에서 브롬수가 증가할수록 PBDDs 및 PBDFs의 잠재력이 증가하였다. 2,3,7,8-TeBDD 및 2,3,7,8- TeBDF의 잠재성은 유사한 염소화 다이옥신류보다 더 크지만 다른 동족체는 염소화 다이옥신류와 비슷하거나 작게 나타난다 (Table 16).

Table 16. Early life stage mortality in rainbow trout(*Oncorhynchus mykiss*) caused by PBDDs, PXDDs, and PBDFs^{7,30}

Congener	Blue sac syndrome	LD ₅₀ (ng/g egg)	Rainbow trout strain
Dibenzo-p-dioxin			
2,3,7,8-TrBDD	+	18.9	Erwin
	+	15.6	McConoughy
2,3,7,8-TeBDD	+	0.222	Eagle Lake
	+	0.264	Eagle Lake
	+	0.158	Erwin
	+	0.122	Arlee
1,2,3,7,8-TeBDD	+	29	Erwin
1,2,3,7,8-PeBDD	+	4.16	Eagle Lake
	+	4.92	Erwin
Dibenzofuran			
2,7-DiBDF	-	>597	Erwin
2,3,7,8-TeBDF	+	1.5	Erwin
2,3,4,7,8-PeBDF	+	6.19	Erwin
1,2,3,7,8-PeBDF	+	9.56	Erwin
1,2,3,4,7,8-HxBDF	+	247	Erwin

7. 브롬화 다이옥신류 분석방법^{2,3,7}

PBDDs/PBDFs 동족체들의 일부는 매우 높은 독성을 가지고 있고, 브롬화된 동족체들은 광화학적으로 불안정하므로 시료의 취급 및 처리에 매우 주의를 해야한다.

지금까지의 브롬화 다이옥신류 분석에 있어 이들을 포함하는 환경시료의 추출 및 전처리는 현재 사용되고 있는 PCDDs/PCDFs와 유사한 방법을 적용하고 있다. PBDDs/PBDFs 역시 PCDDs/PCDFs와 마찬가지로 많은 이성체들이 있어 고분해능 분석장비를 필요로 한다. 아직 이들 개별 동족체의 분리 및 정량이 완전하게 이루어지고 있지 않다. 특정한 이성체들의 확인은 생산된 표준물질의 수가 아직 제한되어 있어 한계가 있으며, 복합 할로겐화 다이옥신류인 PXDDs/PXDFs의 개별 피이크 확인 및 정량은 거의 불가능한 실정이다. 동족체 그룹의 정량분석을 위한 일반적인 과정은 다음과 같다.

- 동위원소 치환된 내부표준물질을 시료에 스파이크한다.
- 매질에 따른 추출과정을 고려하여, 시료를 추출한다.
- 컬럼, L/L 추출 및 HPLC 등으로 정제한다.
- 용출액을 농축하고, 회수율 내부표준물질을 첨가한다.
- GC/MS로 분석한다.

생물시료 및 환경시료 등 다양한 PCDDs/PCDFs 분석방법들이 WHO나 EU 등지에서 실험실간의 연구를 통해 확립되어 왔다. 시료 채취에서 분석의 개별 단계별 계통오차를 줄이기 위해 시료의 추출, 정제 및 최종 정량 단계별 동위원소로 치환된 내부표준물질을 첨가하여 분석이 행해지고 있다.

7.1. 시료채취 및 추출

PBDDs/PBDFs 등의 브롬화된 화합물의 시료채취과정은 PCDDs/PCDFs의 시료채취 과정을 WHO 등이 추천하고 있다. 대기, 대기생성 분진, 소각로 배출가스, 자동차 배출가스 및 열분해 생성물 등의 기체 시료채취는 일반적으로 다음과 같은 사항이 요구된다.

- 배출시료에서 입자는 등속흡인되어야 한다.
- 시료채취 기간 동안의 시료의 안전성을 위해 여지는 120 ℃을 유지하여야 하며 빛을 차단하여야 한다.
- 시료채취 트레인 (시료채취용 내부표준물질로 확인)으로부터 분석물질의 회수율을 점검하여야 한다.
- 시료의 오염을 막기 위해 오염되지 않은 유리구를 사용하며, 비당시료로 점검하여야 한다.
- 시료의 손실을 막기 위해 가스상과 입자상의 완벽하게 시료채취장치를 설치하여야 한다.

일반적으로 환경대기시료의 채취는 석영섬유여지 및 폴리우레탄폼 (PUF)에 의해 1000 m³ 까지 시료채취 할 수 있다. 자동차 등 이동오염원의 배출가스에서 입자상 및 가스상을 시료채취로서 Grimmer 장치는 대용량 응축장치 (large condenser) 및 유리섬유여지를 포함하지 않은 장치 (non-impregnated fibraglass filter)를 이용하는 방법으로 가스 시료를 채취하였으며, 머플러의 출구온도를 50 ℃이하로 유지한 상태에서 채취한다. 실험실 화로에서의 배출은 고효율석영여지 (high-efficiency quartz filter)와 XAD 수지를 포함한 샘플 트레인에서 채취하며, 열분해 생성물은 석영 울로 채워진 응축기 튜브 (quartz-wool-filled condenser tube)에서 시료채취 한다.

일반적인 수질 또는 액상 시료의 추출은 입자상 물질이 없을 경우, 일반적인 액액 추출이 가능하다. 입자상 물질이 포함되어 있으면 입자상과 액상으로 분리하여 추출한다. 토양, 저질 및 슬러지 등과 같은 환경시료는 대표성 있는 시료를 확보하는 것이 어렵다. 따라서 대표성 있는 토양시료를 얻는 방법에 대한 주의를 기울여야 할 것이다.²⁸ 또한 시료 중 PBDDs/PBDFs를 충분히 추출하기 위해서는 수분제거, 분해 등 적당한 처리를 해야하며, 시료에 포함되어 있는 비잔류성 화합물의 분해는 황산 처리가 유용하며, 다이옥신류의 염기성처리는 분해되므로 피하는 것이 좋다. 슬러지 시료는 건조시키고 균질화한 후에 톨루엔으로 18시간 속살렛 추출한 후 황산 처리한다. 1,1,1-trichloroethane/phenol, Toluene, dichloromethane 등이 추출용매로 자주 사용된다.

시료의 분해와 수분제거 방법으로 염산 (10% HCl) 과 Dean Stark collector 을 사용한다 저질은 황을 제거

하기 위해 구리 파우더 처리를 한다. 건조된 비산재 및 분진시료는 10% HCl로 처리 건조시키고 중성화한 후 톨루엔으로 속실팩 추출한다. 생물시료 중 마우스의 간 및 조직에서 PBDDs/PBDFs의 정량은 황산나트륨으로 균질화한 후, 추출은 디클로로메탄 헥산을 이용한 다층컬럼을 사용한다. 어류시료는 같은 후 황산나트륨으로 균질화하며, 우유시료는 메탄올과 옥살산나트륨을 넣는다. 디에틸에테르 및 헥산은 우유 및 어류시료로부터 PBDDs/PBDFs의 추출에 사용된다. 인간 지방조직 시료중의 PBDDs/PBDFs을 분석하기 위해서는 균질화 시키고, 디클로로메탄으로 추출하며 황산나트륨으로 건조시킨 후 헥산으로 용매전환한다.

7.2. 시료 정제

시료 정제는 이들 화합물을 분석하기 위해 방해물질을 제거하기 위해 수행한다. 실리카겔 플로리실 알루미늄 및 다양하게 조합된 액체 크로마토그래피가 이용된다. 일반적으로 산 염기 처리 후에 이들 컬럼 정제가 수행되어지며, 이 과정을 통해 1 차 방해물질이 제거되고 활성탄 컬럼 정제과정은 잔유 방해물질들을

제거한다. PBDEs와 같은 오염물질들의 분리 기술은 기존기술의 변형 (modification)이 필요하다. 알루미늄 컬럼은 PBDEs로부터 PBDFs을 분리하는데 보다 효과적이다. 또한 활성탄 컬럼은 알루미늄 컬럼보다 더 효과적이나, 높게 브롬화된 PBDFs는 방향족 용매를 이용한 back-flushing에 의해 제거할 수 있다.

분석 목적에 따라 시료채취 및 분석과정 중 단계별로 ^{13}C 화합물을 첨가한다. WHO의 인간 혈액 및 우유 중 PCDDs/PCDFs의 기본적인 정제 및 분리 방법이 몇몇 실험실에서 사용되었다. 알루미늄 컬럼 후 일차적인 PCDDs/PCDFs 분리 단계로 활성탄을 사용하였으며, 알루미늄 정제 전에 황산처리를 수행하였다. 최근 수행되는 대부분의 방법들은 활성탄 컬럼을 모두 포함하고 있다.

7.3. 분리(Separation)

GC는 PBDDs/PBDFs의 분리에 이용된다. PBDDs/PBDFs는 높은 머므름시간과 3040 °C이상 높은 용출온도를 가진다. 높게 브롬화된 동족체들은 매우 긴 머므름 시간을 가지며, 비극성의 (SE 54)의 중간 길이

Table 17. Retention indices (RIs) of PBDDs, PBDFs and PBDEs³⁴

PBDDs	RI	PBDFs	RI	PBDEs	RI
2-MoBDD	1868	2-MoBDF	1834	HxBDE	2888
2,8-DiBDD	2174	2,8-DiBDF	2133	HxBDE	3004
1,3,7-TrBDD	2423	1,2,8-TrBDF	2416	HxBDE	3015
2,3,7-TrBDD	2475	2,3,8-TrBDF	2433	HxBDE	3030
2,3,7,8-TeBDD	2800	1,2,7,8-TeBDF	2740	HxBDE	3051
1,2,7,8-TeBDD	2811	2,3,7,8-TeBDF	2791	HxBDE	3095
1,2,4,7,8-PeBDD	3072	1,2,3,7,8-PeBDF	3103	HxBDE	3286
1,2,3,7,8-PeBDD	3145	1,2,3,6,7,8-HxBDF	3479	HxBDE	3314
1,2,3,4,7,8-HxBDD	3412	1,2,3,4,6,7,8-HpBDF	3806	HxBDE	3369
1,2,3,6,7,8-HxBDD	3475	OBDF	4231	HxBDE	3411
1,2,3,7,8,9-HxBDD	3798			OctaBDE	3525
1,2,3,4,6,7,8-HpBDD	3763			OctaBDE	3577
OBDD	4219			OctaBDE	3601
				OctaBDE	3627
				OctaBDE	3654
				OctaBDE	3737
				OctaBDE	3786
				NonaBDE	3951
				NonaBDE	4003
				DecaBDE	4310

* Chromatographic conditions : 30 m × 0.32 mm DB-5GC column; He carrier gas at ca. 7 psi head pressure; temperature programmed from 10 min at 170-320 °C at 8 °C/min

(up to 25m) 컬럼이 일반적으로 사용된다. 이와 같은 컬럼은 PBDDs 및 PBDFs 동족체 분리에 안정하다. 25m의 SE 54 HRGC 컬럼의 용출 온도 범위는 PentaBDDs/BDFs가 184 188 ℃에서 260 273 ℃이며, Hexa-, hepta- 및 octa- 동족체들은 280 ℃ 등온에서 용출된다.^{7,33} 다음의 Table 17은 몇몇 종의 PBDDs/

PBDFs 및 PBDEs의 RIs (retention indicis)을 나타내었다. 일반적으로 DB-5 또는 DB-5MS 충전된 캐필러리 컬럼은 tetra-에서 hepta -PBDDs/PBDFs의 GC/MS 분석 자주 사용된다.

일반적으로 PCDDs/PCDFs 및 PBDDs/PBDFs의 용출 순서는 분자량의 순서에 따른다. PBDDs/PBDFs 및

Table 18. Retention time of PBDDs³⁶

Br No.	Congener	RT	Br No.	Congener	RT
1Br	1-MoBDD	11.44	4Br	1,2,3,4-TeBDD	25.46
	2-MoBDD	11.34		1,2,3,7-TeBDD	26.02
2Br	1,2-DiBDD	15.38		1,2,3,8-TeBDD	26.02
	1,3-DiBDD	13.20		1,2,3,6-TeBDD	26.50
	1,4-DiBDD	14.28		1,2,7,9-TeBDD	26.50
	1,6-DiBDD	15.08		1,2,7,8-TeBDD	28.34
	1,7-DiBDD	14.54		1,4,6,9-TeBDD	28.34
	1,8-DiBDD	14.54		1,2,3,9-TeBDD	29.10
	1,9-DiBDD	15.46		1,2,6,9-TeBDD	30.30
	2,3-DiBDD	14.36		1,2,6,7-TeBDD	31.26
2,7-DiBDD	14.40	1,2,8,9-TeBDD		35.28	
2,8-DiBDD	14.40	1,2,4,7,9-PeBDD		31.26	
3Br	1,2,3-TrBDD	19.04		1,2,4,6,8-PeBDD	31.26
	1,2,4-TrBDD	17.34		1,2,3,6,8-PeBDD	32.48
	1,2,6-TrBDD	20.52	1,2,4,7,8-PeBDD	35.00	
	1,2,7-TrBDD	20.28	1,2,3,7,9-PeBDD	35.34	
	1,2,8-TrBDD	20.28	1,2,4,6,9-PeBDD	39.26	
	1,2,9-TrBDD	21.60	1,2,3,4,7-PeBDD	38.58	
	2,3,7-TrBDD	18.54	1,2,3,7,8-PeBDD	39.38	
	1,7,8-TrBDD	19.14	1,2,3,6,9-PeBDD	41.32	
	1,3,6-TrBDD	17.22	1,2,4,6,7-PeBDD	42.14	
	1,3,7-TrBDD	17.04	1,2,4,8,9-PeBDD	42.60	
	1,3,8-TrBDD	17.04	1,2,3,4,6-PeBDD	43.28	
	1,3,9-TrBDD	18.08	1,2,3,6,7-PeBDD	44.28	
	1,4,6-TrBDD	19.58	1,2,3,8,9-PeBDD	50.02	
	1,4,7-TrBDD	18.42	1,2,4,6,7,9-HxBDD	57.58	
4Br	1,3,6,8-TeBDD	20.08	1,2,4,6,8,9-HxBDD	57.58	
	1,3,7,9-TeBDD	21.12	1,2,3,4,6,8-HxBDD	57.58	
	1,3,7,8-TeBDD	22.32	1,2,3,6,7,9-HxBDD	64.10	
	1,3,6,9-TeBDD	23.48	1,2,3,6,8,9-HxBDD	64.10	
	1,2,4,7-TeBDD	23.48	1,2,3,4,7,8-HxBDD	68.34	
	1,2,4,8-TeBDD	23.48	1,2,3,6,7,8-HxBDD	39.50	
	1,2,6,8-TeBDD	24.38	1,2,3,4,6,9-HxBDD	76.12	
	1,4,7,8-TeBDD	25.18	1,2,3,7,8,9-HxBDD	78.08	
	2,3,7,8-TeBDD	25.30	1,2,3,4,6,7-HxBDD	85.40	
	1,2,4,6-TeBDD	25.30	1,2,3,4,6,7-HxCBB	113.58	
1,2,4,9-TeBDD	25.32	7Br	1,2,3,4,6,7,8-HpBDD	129.14	
		8Br	1,2,3,4,6,7,8,9-OBDD	228.08	

* Analytical condition : HP 5890B GC-Finnigan MAT 95 MS, 60 m × 0.25 mm × 0.1 um, He 24psi, 90 ℃ (1min) -240 ℃ (15 ℃/min)→270 ℃ (3 ℃/min)

PXDDs/PXDFs 표준물질의 확보가 어려워, 모든 종류의 동족체를 확인하는 것은 불가능하다. 그러나, MS와 GC RI의 조합은 2,3,7,8-위치가 치환된 PBDDs/PBDFs, PCDDs/PCDFs 및 PXDDs/PXDFs의 분석에 이용된다. RI 모델은 이들 화합물 1700여종의 머무름 시간을 예측할 수 있다.^{3,35} PBDDs의 RI 예측값을 Table 18에 나타내었다.³⁶

7.4. GC/MS를 이용한 PBDDs/PBDFs의 검출, 정량 및 확인

일반적으로 검출 (detection), 정량 (quantification) 및 확인 (confirmation)은 MS에 의해 수행되며, 이 기술만이 시료 중에 존재하는 다른 할로젠화 화합물 (PBEDs 등)로부터 PBDDs/PBDFs를 구별할 수 있는 선택성을 가지고 있다. MS는 특정 동위원소 분포 패턴 (characteristic isotope distribution patterns)에서 존재하는 할로젠화합물의 수와 형태를 결정할 수 있으나, 어떤 종류의 이성체가 존재하는 지에 대한 정보는 제공해주지 않는다 (Buser, 1991). HRGC/MS 방법은 높은 선택성을 나타내며, 탠덤 질량분석기 (tandem MS) 및 NCI (negative chemical ionization) 기술은 Br 조각이온 (79/81)의 특징 때문에 스크리닝 방법으로 유용하다.

GC/MS를 이용한 EPA 8280 분석법을 PBDFs/PBDDs 측정하기 위해 개발하고 제정된 바 있으며, 이들은 또한 Br·, COBr·, (Br·+COBr·) 및 (2Br·+COBr·)의 연속적인 손실을 포함한 질량 스펙트럼의 중요한 특징을 보고하였다. PBDEs는 (M-2Br)⁺ 조각이온이 2개의 브롬을 가진 PBDFs 같은 m/z를 가지므로 PBDDs 및 PBDFs의 측정을 방해한다.³⁴ PBDDs 및 PBDFs의 분석 결과는 이 PBDEs와 같은 방해물질의 용출 (co-elution)을 고려하여 분석결과를 평가하여야 한다 (Table 19).

검출 및 정량을 위한 확인기준을 정리하면 다음과 같다.³³⁾

- 분석물질의 RI 및 머무름 시간은 반드시 정확해야 한다.
- 내부 표준물질의 회수율은 반드시 40~120% 범위 내 이어야 한다.
- 주어진 분석물질의 m/z 모니터링은 ±1초에 최대한 동시에 해야 하며, S/N 비는 2.5보다 크거나 같아야 한다. M+·은 상대적으로 모든 동족체 중 감도가 크며, 추가적인 확인을 위해서는 두 개의 이온을 SIM으로 모니터링해야 한다.
- M+·의 두 이온 사이의 비는 이론적으로 20% 이내이어야 한다.
- PBDFs를 모니터링하는 경우 PBDEs가 존재하지 않음을 설명해야 한다.

브롬의 치환된 위치 확인 및 검출은 매우 복잡하다. 보완적인 방법으로는 GC/MI-IR(matrix isolation infrared spectrometry)과 같은 다른 기준에 근거하여 높은 농도에서 개별 화합물의 명백한 확인을 가능하게 한다.

7.5. 2,3,7,8- 치환 동족체 분석의 필요성

2,3,7,8- 치환 PBDDs/PBDFs 동족체들은 2,3,7,8-위치에 브롬이 치환되어 있으며, 이들 화합물들이 몇몇 연구자들에 의해서 가장 독성이 큰 동족체로 결정되었다.

독일에서는^{7,37} 마켓의 생산품에서 특정 2,3,7,8-치환된 PBDDs/PBDFs의 농도에 관해 제한을 설정하였다. 1987년에는 미국 US EPA가 생산품 중의 2,3,7,8-치환된 PBDDs/PBDFs를 분석하기 위해 할로젠을 포함한 화학물질의 제조자 및 수입자 규제를 이슈화하였다. 그 후 PBDDs/PBDFs 분석이 개선되었으며 2,3,7,8-치환된 표준물질들이 합성되었고, 1995년에 17종 중 12종의 2,3,7,8-치환된 동위원소 라벨드 화합물 및 17종 중 11종의 2,3,7,8-치환된 자연상의 (native) PBDDs/PBDFs가 이용 가능하게 되었다.

Table 19. Molecular ion(M+· ⁷⁹Br isotope) of PBDDs, PBDFs and PBDEs showing possible interference during monitoring and determination

Compound	Brominated congeners									
	Mono	Di	Tri	Tetra	Penta	Hexa	Hepta	Octa	Nona	Deca
PCDFs	246	324	402	480	556	636	714	792		
PBDEs	248	326	404	482	560	638	716	794	872	950
PBDDs	262	340	418	496	574	652	730	808		

7.6. PBDDs/PBDFs의 최근 분석동향

다양한 오염원으로부터 PBDDs/PBDFs의 분석동향을 Table 20에 정리하였다. 현재 많은 연구에서 적용하고 있는 분석방법의 주요 관심분야는 전처리를 통한 PBDEs 등 브롬화 난연체에 의한 다이옥신류의 분석시 방해요인을 제거에 관심이 높아지고 있으며, 이를 위하여 다양한 컬럼물질의 사용 및 용출용매의 사

용에 대한 효과를 제시하고 있다. 특히 실리카겔을 이용한 다층컬럼의 사용이 브롬화 난연체의 분리를 위해 다양하게 시도되고 있으며, 기타 PCB 등 염소화화합물을 포함하여 분리시키는 방법도 연구되고 있다.³⁸ 매질별 시료채취의 경우 PBDDs/PBDFs는 PCBs 및 PCDDs/PCDFs 등과 유사한 방법을 사용하고 있다. Table 20에 최근 분석방법과 관련된 연구 동향을 요약

Table 20. Trends of PBDDs/PBDFs analytical methods in environmental samples

Matrix	Contents	Experimental conditions
Exhaust air ³⁹⁾	<ul style="list-style-type: none"> Textile processing PXDDs/PXPFS analysis 	<ul style="list-style-type: none"> Sampling : VDI guideline 3499, 2066 Clean-up : Hagenmaier method(1987) ⁴⁾ Clean up standard : ¹³C₁₂-2,3,7,8-TeBDD, ¹³C₁₂-1,2,3,7,8-PeBDD, ¹³C₁₂-1,2,3,4,7,8-HxBDD, ¹³C₁₂-2,3,7,8-TeBDF, ¹³C₁₂-1-Br-2,3,7,8-TCDD Syringe atandard : ¹³C₁₂--1,2,3,4-TCDD
Spiked the mixed standard ⁴⁰⁾	<ul style="list-style-type: none"> PBDSs/PBDFs analysis with PBDEs 	<ul style="list-style-type: none"> Toluene extraction Macro-alumina : elution(hexane:ethyl acetate(99:1)→heptane:ethyl acetate(9:1) Multi-silicagel : heptane elution(recovery >70%) Charcoal/silicagel(1:10) : ethylacetate(upside, hot water)→toluene(backward) Florisil : elution(heptane→toluene/diethylether(9:1)
Exhaust air ⁴¹⁾	<ul style="list-style-type: none"> Combustion of bromo flameretardant contain MSW Pilotscale fluidized bed incinerator(800-850 °C) 	<ul style="list-style-type: none"> Soxhlet(toluene)→silica multi-layer column→alumina column→carbopack column SP2330 column
Sediment ⁴²⁾	<ul style="list-style-type: none"> Industrialized area in Japan PBDDs/PBDFs are completely separated from PBDEs using florisil column 	<ul style="list-style-type: none"> Multi-layer silicagel : acidic, basic silicagel elution (n-hexane→10% CH₂Cl₂/hexane) Florisil column : elution(n-hexane→CH₂Cl₂/hexane) Active carbon column : elution(hexane→CH₂Cl₂/hexane→toluene) Sediment : soxhlet→Cu granule→silicagel→florisile→carbon column
Exhausted gas ⁴³⁾	<ul style="list-style-type: none"> Laboratory scale incinerator (quartz tube) Polymer linked or mixed TBBPA 	<ul style="list-style-type: none"> Sampling Std. : 2,3,7,8-¹³C₁₂-TeBDD/F Soxhlet extraction Alumina : elution(heptane→ethyl acetate→ammoniacal methanol) Florisil : elution(hexane→toluene/ethyl ether) Multi-silicagel : alkali, acidic silicagel(hexane) Macro-alumina : elution(hexane:ethyl acetate(99:1)→hexane:ethyl acetate(9:1) Internal Std : 1,2,3,4-¹³C₁₂-TeBDD/F in isoocetane
Exhausted gas ⁴⁴⁾	<ul style="list-style-type: none"> Waste Incinerator PXDDs/PXDFs, nitro-PAH analysis 	<ul style="list-style-type: none"> Multi-layer silicagel : acidic, basic silicagel elution (n-hexane→CH₂Cl₂/hexane) Active carbon column : elution(hexane→CH₂Cl₂/hexane→toluene) Capillary column: SGE BPX-5

⁴⁾ Hagemaiier, H., et al.,VDI-Berichte 634, 61(1987)

하여 정리하였다. 환경 중 브롬화 다이옥신류의 분석은 아직 다양한 방법이 개발되고 있으며, 유사 브롬화 화합물의 간섭을 최소화하는 방법에 대해 가장 큰 관심을 나타내고 있다.^{39,44}

7.7. 대기 중 브롬화 난연제의 분석동향

PBDEs에 대한 대기환경 중 분석은 '90년대 후반부터 이루어지고 있으며, 최근 다이옥신과 관련된 국제학회에서 Watanabe 등⁴⁴ 및 Bergman 등⁴⁵이 발표한 바 있다. 또한 최근 Strandberg 등이 대기 중 PBDEs에 대한 모니터링 결과를 발표한 바 있다⁹. 일반적으로 PBDEs의 대기시료채취는 HVA (high volume air sampler)에 의해 이루어지며, 유리여지에 의한 입자상 채취와 XAD-2 또는 PUF (polyurethane foam)에 의한 기체상의 포집이 이루어지며, 아세톤/헥산 또는 톨루엔으로 속실톨 추출한다. 정제를 위해서 Strandberg 등은 활성탄을 사용하였으며, 다양한 유기할로겐 화합물을 동시에 분석하기 위하여 헥산 및 디클로로메탄/헥산을 용출용매로 2단계 정제를 실시하였다⁹.

브롬화 유기화합물의 분석은 대부분 추출정제 후에 GC/ECD, GC/MSD, HRGC/HRMS 등을 사용하며 고브롬화물에 대한 분석을 위해 모세관 컬럼의 길이를 짧게 한다.

고브롬화 PBDEs는 높은 온도 및 자외선에 불안정하므로 분석에 있어 최소한의 온도를 유지하여야 하며, 자외선을 항상 차단하여 취급하여야 한다. 특히 DeBDE의 분석은 아직 분석시 상대표준편차가 크기 때문에 분석값의 신뢰도가 높지 않다.¹²

최근 실내공기 중 PBDEs, TBPA, PBBs 등의 분석을 위해 산화피막이 있는 알루미늄 (anodised aluminium)을 사용하기도 하였으며, 헥산추출 및 KOH 용액분배 등을 시도한바 있다. 또한 대기 중 PBDEs 등 다양한

유기화합물질의 분석하기 위한 방법으로 Strandberg 등과는 달리 입자상물질의 추출에 디클로로메탄을 사용하기도 하였다.⁴⁵

일반적으로 PBBs는 PCBs와 유사한 시험방법을 사용하고 있는 반면에, 극성이 큰 TBBPA는 염기성 수용액에서 중성용액으로부터 분리되며, pH를 산성으로 조절하여 유기용매로 추출하고 분석전에 메틸화 등을 통한 유도체화 후에 GC로 분석한다⁴.

6.8. 각국의 PBDDs/PBDFs 분석법

6.8.1. 미국의 EPA 분석법(환경대기 중 PBDDs/PBDFs 분석법(TO-9a))²

미국 EPA의 TO-9A에서 제시된 이 방법은 대기 중에서 PCDDs/PCDFs, PBDDs/PBDFs, BCDDs/BCDFs를 포함하고 있는 PHDDs/PHDFs의 정량분석을 위한 시료채취와 분석방법에 관하여 설명하고 있다. 이 실험법에서는 석영섬유여지 (quartz-fiber filter)와 폴리우레탄폼 (polyurethane foam, PUF) 흡착제를 장착한 고용량 대기시료 채취기 (High-Volume air sampler)를 이용하여 시료채취기간을 24시간으로 하여 325400 m³의 대기 중 공기를 채취한다.

이 실험법은 대기시료 중 17개의 2,3,7,8-로 치환된 PCDDs/PCDFs와 특정의 2,3,7,8-로 치환된 PBDDs/PBDFs 및 BCDDs/BCDFs 동족체를 분석할 수 있으며, 이들 화합물의 최소검출한계 (MDLs)는 0.10.2 (pg/m³)이다. 그러므로, 0.2 pg/m³ 정도의 낮은 농도까지는 정확한 정량분석이 가능하다.

석영섬유여지 필터와 유리 흡착 카트리지를 적절한 용매들로 미리 세척하고 깨끗한 공기 중에서 건조시킨다. 시료채취를 위하여 석영섬유여지와 PUF (4시간 속실톨 추출)를 넣은 유리 카트리지를 고용량 대기시

Table 21. Theoretical ion abundance ratios and control limits for PBDDs/PBDFs

Br No.	Ion type	Theoretical ratio	Control limits	
			Lower	Upper
4	M+2/M+4	0.68	0.54	0.82
	M+4/M+6	1.52	1.22	1.82
5	M+2/M+4	0.51	0.41	0.61
	M+4/M+6	1.02	0.82	1.22
6	M+4/M+6	0.77	0.62	0.92
	M+6/M+8	1.36	1.09	1.63
7	M+4/M+6	0.61	0.49	0.73
	M+6/M+8	1.02	0.82	1.22

료 채취기에 장착한 후 24시간동안 총유량 약 325400 m³정도를 시료채취한다 (시료채취 기간 7일, 총유량 2660 m³으로 채취한 경우, 필터에 현저한 손실이 일어나서는 안된다.). 9개의 ¹³C₁₂-PCDD/PCDF, 그리고 4개의 PBDD/PBDF를 내부표준물질을 첨가하고 속실텐으로 16시간동안 추출한다. 추출물은 산/염기 (acid/ base) 세정과정, 실리카겔 알루미늄 및 카본 컬럼 등의 정제과정 후 0.5 ng의 ¹³C₁₂-1,2,3,4-TCDD (¹³C₁₂-치환된 내부표준물질은 추출효율을 판단하기 위해 사용)를 첨가하고, 10 μl로 농축하여 HRGC-HRMS로 분석한다. 시료 최종 농축액은 HRGC-HRMS의 선택이온모니터링 (selected ion monitoring, SIM)로 분석하며, 60 m SE-5 컬럼을 사용한다. 다음의 Table 21에 브롬 원자수에 의한 동위체 자연 존재비를 나타내었다.

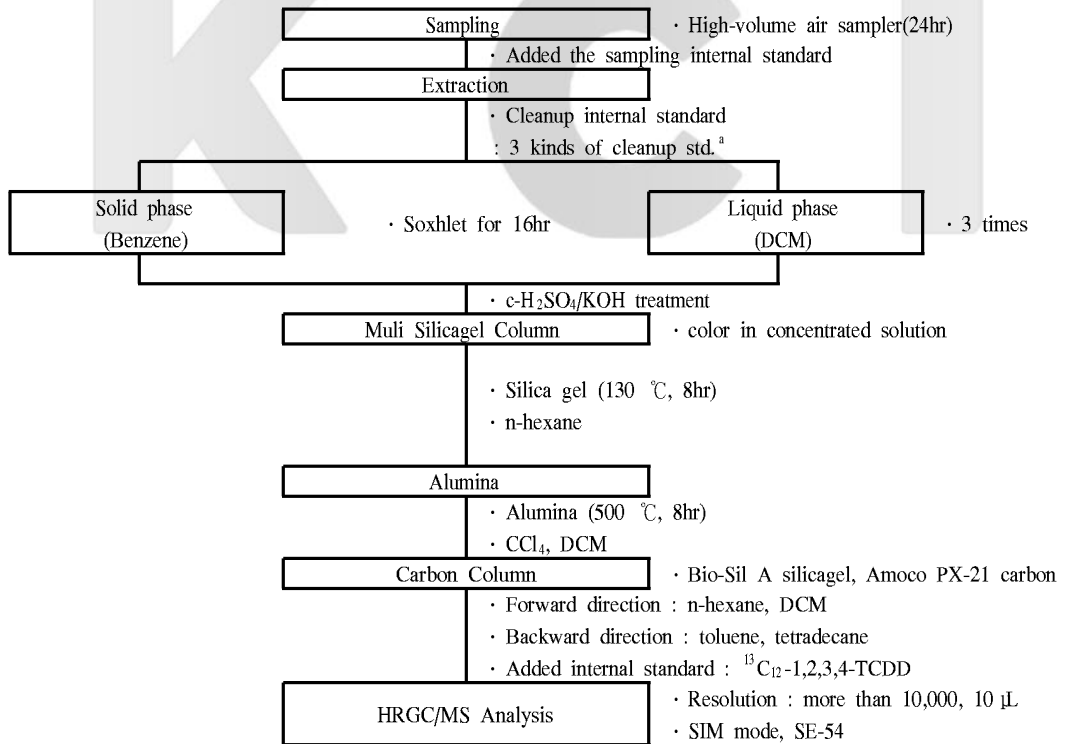
6.8.2. 일본의 JIS 분석법³

일본 환경청에서 제시한 브롬화 다이옥신류의 잠정 조사방법은 배출가스, 수질, 환경대기, 토양 저질 및

수생생물 중 PBDDs/PBDFs의 농도를 조사할 때 참고할 수 있도록 일반적인 기술방법에 대해 서술하였으며, 조사시 조사대상지역 및 그 주변의 상향·조사대상시료의 종류 등을 고려하여야 한다. PBDDs/PBDFs 조사 표준시약류를 사용한 분석방법에 한정하기 때문에 시료채취용 내부표준물질의 첨가를 생략하고 7, 8 브롬치환 동족체 농도는 표준시약류에 의한 정성·정량은 참고로 다루었다.

사용되는 장비는 캐필러리 컬럼을 사용하여 분해능이 12,000 이상의 HRGC/MS이며, GC/MS의 검출하한은 장치 및 측정조건에 따라 다르지만, 4브롬화물에서 1pg, 5브롬화물에서 5pg, 6브롬화물에서 25pg 이하이다. 또한 PBDDs 및 PBDFs 조사시 광분해의 영향이 현저하기 때문에 충분한 차광 하에 수행하여야 한다.

본 시험방법의 분석대상물질은 PBDDs 및 PBDFs 중 2,3,7,8-TeBDD, 1,2,3,7,8-PeDBB, 1,2,3,4,7,8-HxDBB, 1,2,3,6,7,8-HxDBB, 1,2,3,7,8,9-HxBDD)와 2,3,7,8-TeBDF,



^a ¹³C₁₂-2,3,7,8-TeBDD, ¹³C₁₂-2,3,7,8-TeBDF, ¹³C₁₂-1,2,3,7,8-PeDBF(is used to determine the response factor for the unlabeled 2,3,7,8-substituted, PeBDD, HxBDF and HxBDD)

Fig. 2. PBDDs/PBDFs Proposed Analytical Flowchart in EPA TO-9A².

1,2,3,7,8-PeDBF, 2,3,4,7,8-PeDBF, 1,2,3,4,7,8-HxDBB의 각 동족체를 측정대상물질로 한다.

시료를 채취하여 PBDDs 및 PBDFs를 추출한 후, 정제하여 GC/MS로 동정·정량한다. PBDDs 및 PBDFs는 광분해가 현저하므로 측정 전반에 걸쳐 가능한 한 차광한다.

배출가스중 PBDDs 및 PBDFs를 JIS Z 8808에 의해 포집하여, 각 포집부로부터 추출한 후 정제하여 GC/MS로 동정·정량하며, 수질(배출수, 환경수)의 경우에는 환경수(공공수역, 지하수) 및 배출수(공장배수 등), 환경대기중의 PBDDs 및 PBDFs 분석을 위한 시료채취는 석영섬유여지 및 폴리우레탄폼으로 포집하고, 추출한 후 정제하여 분석한다.

PBDDs 및 PBDFs는 매우 유해성이 높기 때문에 흡입, 오음, 직접 피부접촉 등을 가능하면 피하고 전처리실 및 분석실의 환기 및 폐액 또는 폐기물의 관리에 충분히 주의를 기울여야 한다. PBDDs 및 PBDFs의 동정과 정량은 캐필러리 컬럼을 이용한 GC와 이중초점 질량분석계(MS)를 이용한 GC/MS분석법에 의한다. 분해능은 12,000 이상이 필요하다. 각 동족체를 구분하기 위해 질량교정용 표준물질을 측정용 시료와 동시에 이온원에 도입하여 선택이온에 가까운 질량의 이온을 모

니터하여 질량의 미소한 변동을 보정하는 lockmass 방식에 의한 선택이온검출법(SIM)으로 검출하고 머프스시간 및 이온강도비(Table 22)로부터 PBDDs 및 PBDFs인 것을 확인한 후 크로마토그램 상의 피크면적으로부터 내부표준법에 의하여 정량을 한다. 본 조사 방법에서 GC/MS의 검출하한은 장치 측정조건에 따라 변동하지만, 4브롬화물로 1 pg, 5브롬화물로 5 pg, 6브롬화물로 25 pg 이하이다. 다음의 Table 23에 PBDDs/PBDFs 측정설정 질량수를 나타내었다.

결론

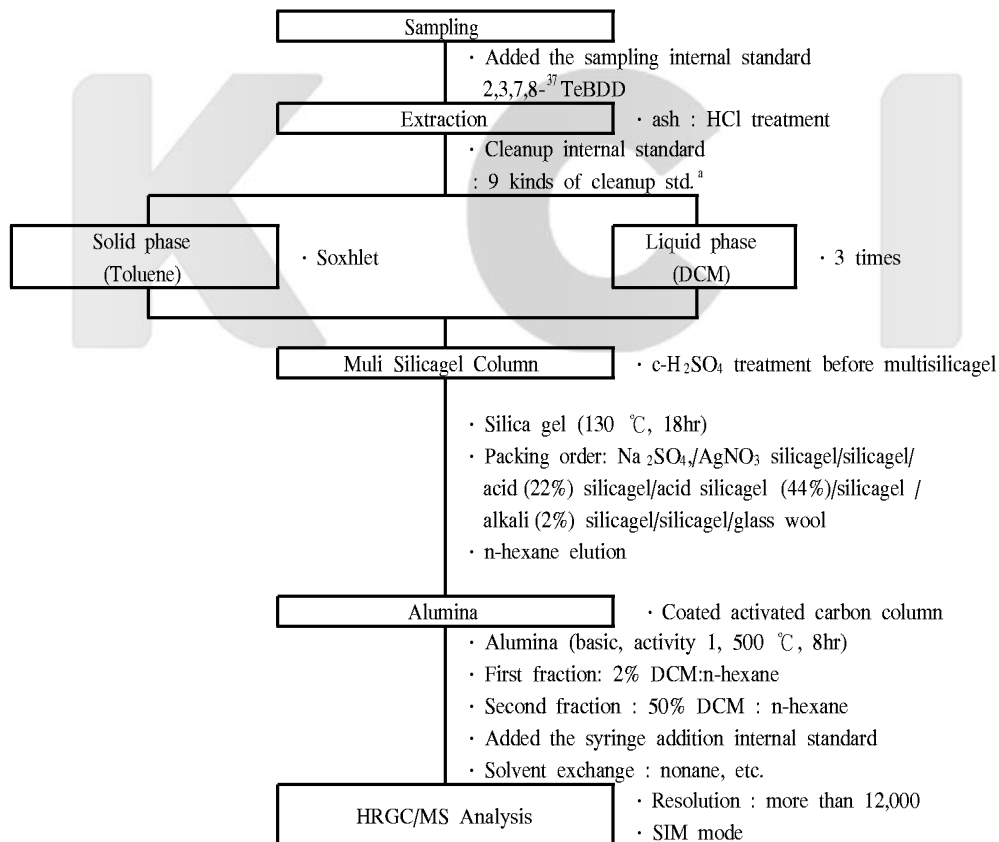
환경 중 염소화 다이옥신류의 분석은 '90년대 초 환경오염분석의 주요 관심 사항이었다. 이러한 경향은 분석기술의 발전 및 고분해능 장비의 보급이 확대된 것과 무관하지 않을 것이다. 미량유기오염물질로서 coplanar-PCBs 및 브롬화 다이옥신의 분석에 대한 관심도 자연스런 결과라 할 것이다. 아직 브롬화 다이옥신류(PBDDs/PBDFs)의 환경 중 거동에 대한 이해 및 유해성에 대한 자료는 충분하지 않으나 브롬화 난연제와 같은 브롬화합물의 사용이 증가하면서 이들 폐기물의 소각처리 및 제품의 불순물 등에 의해 브롬화

Table 22. Descriptors, M/Z types, exact masses of PBDDs/PBDFs

Congener		M ⁺	(M+2) ⁺	(M+4) ⁺	(M+6) ⁺	(M+8) ⁺	(M+10) ⁺
A n a l y t e s	TeBDDs	495.6945	497.6924	499.6904	501.6884	503.6864	
	PeBDDs	573.6050	575.6029	577.6009	579.5989	581.5969	
	HxBDDs	651.5155	653.5135	655.5114	657.5094	659.5073	
	HpBDDs		731.4240	733.4219	735.4199	737.4178	739.4158
	OBDD		809.3345	811.3324	813.3304	815.3284	817.3263
	TeBDFs	479.6996	481.6975	483.6955	485.6934	487.6914	
	PeBDFs	557.6101	559.6080	561.6060	563.6039	565.6019	
I n t e r n a l	HxBDFs	635.5206	637.5185	639.5165	641.5145	643.5124	
	HpBDFs		715.4290	717.4270	719.4250	721.4229	723.4209
	OBDF		793.3396	795.3375	797.3355	799.3334	801.3314
	¹³ C ₁₂ -TeBDDs	507.7347	509.7327	511.7307	513.7286	515.7266	
	¹³ C ₁₂ -PeBDDs	585.6452	587.6432	589.6412	591.6391	593.6371	
¹³ C ₁₂ -HxBDDs	663.5558	665.5537	667.5517	669.5496	671.5476		
¹³ C ₁₂ -TeBDFs	491.7398	493.7378	495.7357	497.7337	499.7317		
¹³ C ₁₂ -PeBDFs	569.6503	571.6483	573.6462	575.6442	577.6422		
PFK			480.9696	580.9633	666.9601	816.9504	

Table 23. Theoretical ion abundance ratios and control limits for PBDDs/PBDFs

Congener	M ⁺	(M+2) ⁺	(M+4) ⁺	(M+6) ⁺	(M+8) ⁺	(M+10) ⁺	(M+12) ⁺	(M+14) ⁺
TeBDDs	17.56	68.41	100.00	65.07	15.99			
PeBDDs	10.55	51.34	100.00	97.48	47.61	9.38		
HxBDDs	5.41	31.63	76.99	100.00	43.13	28.59	4.70	
HpBDDs		21.10	61.61	100.00	97.44	57.03	18.59	
OBDD		12.38	42.18	82.14	100.00	77.97	38.04	10.64
TeBDFs	17.59	68.47	100.00	64.96	15.88			
PeBDFs	10.56	51.37	100.00	97.38	47.46	9.29		
HxBDFs	5.42	31.66	77.04	100.00	73.05	28.49	4.65	
HpBDFs		21.12	61.65	100.00	97.36	56.90	18.50	
OBDF		12.40	42.23	82.19	100.00	77.89	37.95	10.58



^a ¹³C₁₂-2,3,7,8-TeBDD, ¹³C₁₂-1,2,3,7,8-PeDBB, ¹³C₁₂-1,2,3,4,7,8-HxDBB, ¹³C₁₂-1,2,3,6,7,8-HxDBB, ¹³C₁₂-1,2,3,7,8,9-HxBDD, ¹³C₁₂-2,3,7,8-TeBDF, ¹³C₁₂-1,2,3,7,8-PeDBF, ¹³C₁₂-2,3,4,7,8-PeDBF, ¹³C₁₂-1,2,3,4,7,8-HxDBF

Fig. 3. PBDDs/PBDFs Proposed Analytical Flowchart in Japan³.

다이옥신류의 환경오염이 증가해 왔다. 이러한 오염의 증가는 이들 물질의 분석에 새로운 관심을 갖게 하였으며, 특히 브롬 및 염소가 복합적으로 치환된 다이옥신류의 분석은 아직도 초보적인 수준에 머물러 있는 실정이다. PBDDs/PBDFs는 염소화된 다이옥신류 보다 광화학적으로 불안정하고, 높은 끓는점과 분자량을 가지고 있어 전처리 및 GC분석에 불리하다. 일반적으로는 염소치환 다이옥신과 비슷한 추출 및 전처리 방법을 사용하지만 제한된 종류의 표준물질의 생산으로 다양한 congener의 확인이 어렵다 또한 빛의 영향이 고브롬화 다이옥신류의 분석에 영향을 미치는 것으로 판단되며, PBDEs와 같은 난연체의 공존은 PBDFs 등의 분석을 방해하는 요인이 되기 때문에 컬럼층진물질 및 용출용매 등 정제과정에 대한 개선이 필요할 것이다. 표준물질의 확인이 매우 어려운 복합 할로겐화 다이옥신류의 분석을 위해서는 RI 모델의 사용도 유용할 것이며, tandem 질량분석기 (tandem MS) 및 NCI (negative chemical ionization) 기술은 브이온의 특성을 고려할 때 유용한 스크리닝 방법이 될 것이다. PBDDs/PBDFs에 대한 효과적이고 표준화된 분석방법을 마련하기 위해 많은 전문가의 연구가 적극적으로 이루어지고 있으며, 국내에서도 분석분야의 전문가에 의한 관심이 필요하다고 할 것이다.

참고 문헌

- 김태승외, 국립환경연구원 보고서, NIER No. 2001-08-600(2001).
- US EPA, Compendium Method TO-9A, 2nd, EPA /625/R-96/010b(1999).
- 日本 環境省, 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 (1999).
- C.A. de Wit, an overview of brominated flame retardants in the environment, *Chemosphere*, **46**, 583-642(2002).
- 日本 環境省, 臭素系ダイオキシン類に関する調査結果について(2002) : <http://www.env.go.jp/chemi/report/h14-02/all.pdf>.
- 日本 環境省, 化学物質と環境(2001)平成11年度 臭素系ダイオキシン類に関する調査結果について, (1999).
- WHO/IPCS, Polybrominated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans, EHC 205, 1998.
- J.D. Boer and S.Sakai, 22nd International Symposium on Halogenated environmental Organic Pollutant and POPs, Summary and Supplement, p 46,2002.
- B. Stranberg, N.G.Dodedr, I.Basu, R.A. Hotes, *Environ. Sci. Technol.* **35** (2001) 1078.
- 환경부, '98년도 화학물질 유통량조사, 2000.
- 환경부, 화학물질 배출량조사, 2001.
- F. Rahaman et. al., *The Science of the Total Environment*, **273**(2001).
- UNEP, Dioxin and Furan Inventories, Geneva, 1999.
- UNEP, Standardized Toolkit for Identification and Quantitation of Dioxin and Furan Release, Geneva, 2001.
- 환경부, 환경통계연감, 2001.
- 석금수, 다이옥신 심포지움 발표자료, 경기도보건환경연구원, 2002.
- 환경부, 폐기물관리법, 2002.
- R. Dumler, D. Lenoir, & O. Hutzinger, *Organohalogen Compound*, **2**, pp 325-328 (1990).
- R. Dumler, D. Lenoir, H. Thoma & O. Hutzinger, *Chemosphere*, **20**, pp1867-1873 (1990).
- H. Wichmann, et al., *Chemosphere*, **47**, 349-355 (2002).
- S. Hamm, et al., *Chemosphere*, **44**, 1353-1360(2001).
- M. Riess et al. *Chemosphere*, **40**, 973-941(2000).
- Zeninski et al., *Chemosphere*, **27**, 1519-1528(1993).
- UBA(1992), German Federal Environmental Agency, pp 86, 151(Reserch reports No. 104 03 364/01/02, UBA-FB 91-082 & 92-097).
- S-I. Sakai, et al., *Chemosphere*, **42**, 519-531(2001).
- J. Ritterbusch, et al., *Chemosphere*, **29**: 457-464 (1994).
- H. Meyer et al., *Kunststoffe*, 253-257(1993).
- N. Dawidowsky, Eberhard-Karls University, Ph.D Dissertation(1993).
- H.W. Chrisk,e et al., *Arbeitsmed Sozialmed Praeventivmed*, **25**(1990).
- H. Hagenmeier, et al., *Chemosphere*, **25**, 1457-1462 (1992).
- M.W. Hornung, et al., *Toxicol Appl. Pharmacol*,

- 140, 227-234(1996).
32. G.U. Fortunati, et al., J. Anal. Chem., **348**, 86-100 (1994).
33. H.R. Buser, Environ. Sci. Technol., **20**, 404-408 (1986).
34. J.R. Donnelly et al., Biomed. Environ. Mass Spectrom., **14**, 465-472(1987).
35. J.R. Donnelly and G.W. Sovocool, Chemosphere, **22**, 455-460(1991).
36. X. Liang, et. al., Chemosphere **41**, 917-921, (2002).
37. German Dioxin Directive, Bundesgesetzblatt, 1, 1493-1495(1994).
38. D. Sedlak, et al.,Chemosphere **37**, 9-12(1998).
39. J. Ebert, et al., Chemosphere **39**, 977-986(1999).
40. S. Gunilla, et al., Organohalogen compounds, **47** (2000).
41. J. Choi, et al., 52Organohalogen compounds, **52** (2001).
42. H. Wichmann, H., et al., Chemosphere, **47**, 349-355 (2002).
43. T. Nakao, et al., Organohalogen Compounds, **56** (2002).
44. I. Wadanabe, et al., Organohalogen Compounds, **24** (1995).
45. A. Bergman, et al., Organohalogen Compounds, **43** (1999).
46. H. R. Buser, Chemosphere **17**, 889-903(1988).

The image shows a large, light gray watermark consisting of the letters 'K', 'C', and 'I' in a bold, sans-serif font, positioned horizontally across the middle of the page.