

## 대기 및 수질 중 브롬화 난연제 분석법에 관한 연구

도영선<sup>1</sup> · 김일규<sup>1</sup> · 김동훈<sup>1</sup> · 김혁<sup>1</sup> · 박유미<sup>1</sup> · 김상민<sup>1</sup> · 이두희<sup>2</sup> · 박상아<sup>3</sup> · 정인영<sup>1,†</sup>

<sup>1</sup>국립환경과학원 화학물질연구과, <sup>2</sup>국립환경과학원 환경측정분석센터, <sup>3</sup>국립환경과학원 대기공학연구과

### Analytical Method for Brominated Flame Retardants in Ambient Air and Water

Young-Sun Do<sup>1</sup>, Il-Gyu Kim<sup>1</sup>, Dong-Hoon Kim<sup>1</sup>, Hyuk Kim<sup>1</sup>, Yu-Mi Park<sup>1</sup>, Sang-Min Kim<sup>1</sup>,  
Doo-Hee Lee<sup>2</sup>, Sang-Ah Park<sup>3</sup>, and In-Young Chung<sup>1,†</sup>

<sup>1</sup>Chemical Research Division, National Institute of Environmental Research, Incheon 22689, Korea

<sup>2</sup>Environmental Measurement Analysis Center, National Institute of Environmental Research, Incheon 22689, Korea

<sup>3</sup>Air Pollution Engineering Division, National Institute of Environmental Research, Incheon 22689, Korea

Received September 7, 2017/Revised September 26, 2017/Accepted October 21, 2017

The purposes of this study were to improve the standard analytical method for decabromodiphenyl ether (deca-DBE) and investigate the concentrations of brominated flame retardants such as the hexabromocyclododecanes (HBCDs) and deca-DBE in water ( $n=8$ ) and ambient air ( $n=6$ ). The HBCDs were pretreated via hydrophilic-lipophilic balanced solid-phase extraction and analyzed by LC/MS/MS, affording limit of quantification (LOQ) values of 0.22~0.44 ng/L and 0.24~0.85 pg/m<sup>3</sup> in water and air, respectively. In air, the concentration of HBCDs, among which the  $\gamma$ -isomer was the most prominent, ranged from <LOQ to 505.35 pg/m<sup>3</sup> as the median value. In contrast, HBCDs were not observed below the detection limit in water at any sampling site. Deca-BDE was extracted by liquid-liquid extraction of the water samples or Soxhlet extraction of the air samples, and subsequently analyzed by HRGC/HRMS after purification through a multi-layer silica gel column. The LOQs for deca-BDE were 1.32 ng/L and 2.5 pg/m<sup>3</sup> in water and air, respectively, and its concentrations ranged from <LOQ to 10.3 ng/L in water and 21.4 to 87.1 pg/m<sup>3</sup> (median) in air. Through this study, we found that the levels of HBCDs and deca-BDE in air and water in Korea are lower or similar to those of other countries.

**Key words:** Brominated flame retardants, POPs, Hexabromocyclododecane, Deca-bromodiphenyl ether, Stockholm convention

## 1. 서 론

난연제는 일상생활에서 폭넓게 사용되고 있는 플라스틱, 섬유 등 석유화학 제품의 화재 취약성을 나타내는 재료에 연소를 더디게 하는 난연성을 부여하기 위해 첨가되는 물질이다. 이러한 물질 중 브롬화 난연제(BFRs, brominated flame retardants)는 첨가량 대비 우수한 방염효과로 인해 전기전자, 운송수단, 건축자재, 섬유 등 다양한 분야에서 사용되고 있으나 대표적인 BFRs인

HBCDs(Hexabromocyclododecanes)와 deca-BDE (decabromo diphenyl ether)는 장거리 이동 특성과<sup>1,2)</sup> 내분비계 교란 우려 논란이<sup>3)</sup> 가중됨에 따라 잔류성 유기오염물질(POPs, Persistent Organic Pollutants)로 분류되어 스톡홀름 협약에 의한 국제적인 환경 규제가 가속화되고 있다.

차량, 건물 및 물품 등에 난연성 첨가제로 사용되어 화재 방지 기능 및 보호 기능의 용도로서 사용되는데<sup>4)</sup> HBCDs는 고리구조에 Br 원자가 부착된 형태로 6개의

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

입체 중심(stereogenic center)을 가지며 이론적으로 16개의 입체이성질체(stereoisomer)가 발견될 수 있으나 상업적인 HBCDs는 일반적으로  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -HBCD 3개의 입체이성질체가 주로 발견되고  $\delta$ -,  $\epsilon$ -HBCD는 각각 0.5%, 0.3%의 비율로 발견되는 것으로 알려져 있다.<sup>5)</sup> HBCDs는 유럽연합(EU)의 위해성 평가에서 수생 생물의 장기 독성 시험에서 매우 유독한 것으로 평가되었으며,<sup>6)</sup> 포유류의 1·2세대에서 잠재적 독성 영향을 나타내고,<sup>7)</sup> EU에서 인간에 대하여 생식 독성 및 장기 독성을 일으킬 수 있다는 결론을 내렸고<sup>6)</sup>, 인체에 있어서도 모유를 수유하는 유아에게 유해할 수 있다는 결과<sup>8)</sup>가 발표되는 등 HBCDs에 대한 심각한 위해성이 밝혀짐에 따라 2013년 6차 스톡홀름 협약 총회에서 부속서 A(근절)에 등재되어 환경 중 지속적인 관리감시가 필요하다. 그러나 HBCDs에 대한 국내의 표준분석방법이 없어 체계적인 분석 및 관리에 어려움이 있으며 국내 환경 매체 중 HBCDs에 대한 연구는 퇴적물<sup>9-11)</sup>과 생체 시료<sup>12,13)</sup>에 한정되어 있어 대기환경과 수질 시료 등의 매체에 대한 연구가 미흡한 실정이다.

또 다른 신규 규제 브롬화 난연제 물질인 deca-BDE는 플라스틱, 섬유, 접착제, 밀폐제, 코팅제, 잉크 등에 적용되는 난연제로 실생활에서 다양하게 사용되었으나 유럽연합에서 2006년부터 시행된 유해물질 제한지침(RoHS, Restriction of Hazardous Substances Directive)에서 함유제품의 유통을 금지함에 따라 전 세계적 생산량 및 사용량이 감소하고 있는 추세이다. deca-BDE는 광분해 특성으로 인해 기존 POPs 물질로 지정된 PBDEs(Polybrominated diphenyl ethers)로 변환될 수 있으며<sup>14,15)</sup> 강한 잔류 특성을 가지며 이로 인해 어류, 해양 포유 동물, 수생 조류 등 다양한 생물체 내의 지방 조직에 축적되고<sup>16)</sup> 특히 모유 수유로 인해 어린이에게 노출된다고 보고<sup>17)</sup>되는 등 위해성에 대한 심각성이 알려지며 2017년 제8차 스톡홀름 협약 총회에서 부속서 A(근절)에 신규 등재가 결정됨에 따라 환경 중 모니터링이 필요하다. deca-BDE에 대한 국외 연구는 환경 전 매체<sup>18)</sup>뿐만 아니라 인체<sup>19)</sup>에서도 그 농도가 보고되고 있으나, 국외 표준 분석방법인 EPA method 1614<sup>20)</sup>는 환경대기 항목이 포함되지 않은 제한된 매체에 대한 분석법이 있고, 국내 표준분석방법은 지정되어있지 않아 전 매체에 대한 deca-BDE의 체계적 모니터링을 위한 방안이 부족한 실정이다.

이에 본 연구에서는 신규 POPs로 지정된 브롬화 난연제 물질인 HBCDs와 deca-BDE에 대한 효율적인 관

리방안을 구축하기 위하여 우선적으로 환경대기 및 수질 매체 중 표준 분석 방법으로 활용 가능한 시험방법을 마련하고, 위해성 평가를 위한 환경 중 잔류 수준 및 거동의 확인을 위한 모니터링을 실시하여 국제적 규제 물질의 국내 환경 중 농도 수준을 알아보고 그 분포특성을 파악하고자 한다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 시약 및 기구

전처리 과정에서 사용된 모든 유리기구에는 450°C에서 2시간 이상 건조 후 아세톤, 다이클로로메탄, 헥산으로 용매 세척 후 진행하였고, 실험에 사용되는 용매는 잔류 농약분석급 이상의 Wako Co. LTD (Japan) 제품을 사용하였으며, 세척용 용매 및 정제수(free-organic reagent water)는 J. T. Baker Co. LTD (USA) 사 HPLC 등급 이상의 제품을 사용하였다. 정제 시 사용한 중성 실리카겔(0.063-0.200 mm, 70-230 mesh ASTM, Merck Ltd., Germany)은 450°C에서 2시간 이상 활성화시킨 후 데시케이터에서 방냉하여 사용하였다. 2% KOH 실리카겔, 44% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 실리카겔, 10% AgNO<sub>3</sub> 실리카겔은 Wako Co. LTD (Japan)의 제품을 사용하였다. 무수 황산나트륨은 Kanto Chemical (Japan) 제품(6639-1B)을 500°C에서 12시간 이상 구운 것을 사용하였다. 시료 추출을 위해 사용된 고체상 추출 (SPE) 카트리지는 Waters (USA)의 Oasis HLB(6 cc/ 200 mg)을 사용하였다. 고성능 액체 크로마토그래피 (HPLC)의 이동상 완충 용액으로 사용한 암모늄아세테이트는 Junsei (Japan)의 제품을 사용하였다.

본 연구에서 사용한 HBCDs의 표준물질은 Wellington Lab.(Guelph, Ontario, Canada)에서 구입한 표준물(Native  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -HBCD) 3종을 사용하였고, 정제용 내부표준물질(surrogate standard)은 <sup>13</sup>C-표지(<sup>13</sup>C- $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -HBCD) 표준물 3종을 사용하였으며 시린지 첨가용 표준물질(internal standard)로 d-표지(d- $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -HBCD) 표준물 3종을 사용하였다. 모두 각각 50  $\mu$ g/mL의 표준 용액을 메탄올로 희석하여 실험에 적당한 표준용액을 조제하여 사용하였다.

deca-BDE 표준물은 Wellington Lab.(Guelph, Ontario, Canada)사의 표준물을 사용하였고 정제용 내부표준물(MBDE-MXE, decabromo[<sup>13</sup>C<sub>12</sub>]diphenyl ether, 500 ng/mL)은, 시린지 첨가용 내부표준물(BDE-CVS-EISS, 2, 2', 3, 4, 4', 5'-Hexabromo [<sup>13</sup>C<sub>12</sub>] diphenyl ether,

200 ng/mL, MBDE-ISS-G, 2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5', 6-Nonabromo [ $^{13}\text{C}_{12}$ ] diphenyl ether 500 ng/mL)을 헥산으로 희석하여 실험에 적당한 표준용액을 조제하여 사용하였다.

## 2.2. 환경 시료의 채취

조사 대상 매질은 수질과 대기를 대상으로 하였으며 조사지역은 국내 잔류성 유기오염물질 측정망 지점을 고려하여 대기 7지점, 수질 8지점을 선정 후 봄철(5월)과 가을철(10월) 연2회 실시하였다.

환경대기 시료채취장치(ambient air sampler)는 입자상 물질과 기체상 물질을 동시에 채취할 수 있도록 입자상과 기체상을 포집할 수 있는 하이 볼륨 에어 샘플러(Sibata Ltd. Model HV-1000F)를 사용하였다. 시료 채취를 위하여 사용된 흡착제는 석영섬유여과지(QFF, quartz fiber filter, Whatman, 1851-865), 폴리우레탄폼(PUF, poly urethane foam, Sibata 080130-0941A, 2ea), 활성탄 수지 펠트(ACF, activated carbon felt, Sibata 080130-056A)를 사용하고 QFF는 사용 직전에 600°C로 6시간 이상 가열하여 유기물을 분해 제거 후 사용하였다. PUF와 ACF는 아세톤 세정 등의 전처리 과정 후에 감압 건조기를 이용하여 유기물을 완전히 제거한 후 건조하여 사용하였다. 시료 채취 시 유속은 750 L/min을 유지하여 24시간 동안 채취하였으며 3일(A3~6지점) 혹은 4일(A1, A2) 연속 채취하였다.

수질은 임의시료채취(grab sampling) 방법을 사용하여 4 L 갈색 광구병에 채취 후 아이스박스에 보관하여 실험실로 옮겨졌으며 분석 전까지 4°C 이하에서 냉장보관하였다. 시료 채취 지점에 대한 정보는 Fig. 1과 Table 1에 나타내었다.

## 2.3. HBCDs 분석방법

수질 시료 중 HBCDs의 전처리 방법은 이두희<sup>21)</sup> 등의 선행연구에서 고상추출법(SPE)과 액액추출(LLE) 후 다층 컬럼 정제방법에 대한 분석법이 검토되었다. 본 연구에서는 선행연구결과를 바탕으로 하여 비교적 손쉽고, 용매 사용량이 적으며 정제과정도 함께 진행할 수 있는 고상추출법을 적용하였다. Oasis HLB(6 cc/200 mg) 카트리지를 5 mL 다이클로로메탄, 5 mL 메탄올, 10 mL 정제수를 차례로 통과시켜 컨디셔닝을 실시한 후 수질의 경우 채취한 1 L 시료에 희수용 확인을 위한 surrogate standard로  $^{13}\text{C}$ -표지( $^{13}\text{C}$ - $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -HBCD) 표준물 3종 각각 10 ng을 주입하여 혼합 후 정량펌프를 이용하여 분당 3~10 mL의 속도로 카트리지에 포집하였다. 이후 포집한 시료의 정제를 위하여 5 mL의 정제수를 통과시킨 후 40% 메탄올 10 mL를 추가적으로 통과시켜 진공펌프를 이용하여 카트리지 내의 수분을 완전히 제거 후 에틸아세테이트 10 mL를 부하하여 추출액을 용출하였다. 용출액은 실온에서 질소농축기로 약 100  $\mu\text{L}$ 로 농축한 후 메탄올을 넣어 용매를 전환하고, 시린지

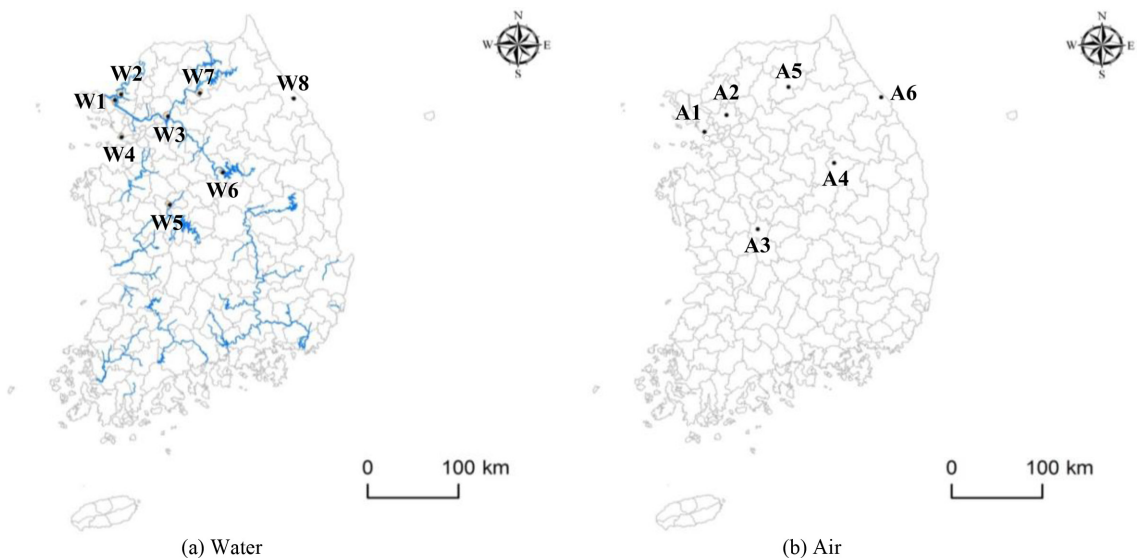


Fig. 1. Sampling sites of (a) water and (b) air.

**Table 1.** Description of sampling sites

Matrix	Sites	Sampling Site details	Sampling method
Water	W1	River estuary water	Grab
	W2	River estuary water	
	W3	Lake water	
	W4	Industrial estate stream water	
	W5	Stream water	
	W6	Lake water	
	W7	Lake water	
	W8	Stream water	
Air	A1	Industrial estate	High-volume air sampling 750 L/min, 24 hr
	A2	Urban	
	A3	Nearby urban neighborhood park	
	A4	Nearby plants	
	A5	Local city	
	A6	Local city	

첨가용 표준물질(internal standard) d-표지(d- $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -HBCD) 표준물 3종 각각 5 ng을 주입하여 최종부피 1 mL로 조정 후 LC/MS/MS로 분석하였다.

대기 시료는 하이 볼륨 에어 샘플러를 이용하여 채취한 흡착제(QFE, PUF 2ea, ACF)를 다이클로로메탄 500 mL로 16시간 이상 속슬레 추출 후 건조 농축한 추출물을 메탄올로 용매 전환하고 정제수를 첨가하여 10% 메탄올 용액으로 만들어 이 시료를 수질 시료와 동일한 전처리 과정을 거쳐 분석하였다. 상기 전처리 과정은 flow chart(Fig. 2)로 나타내었다. HBCDs의 분석에는 HPLC/MS/MS를 사용하였으며 HPLC는 Surveyor MS pump (Thermo Fisher Scientific, USA), 질량분석기는 TSQ Quantum triple quadrupole mass spectrometer (Thermo Fisher Scientific, USA), HPLC column은 Waters Cortex C<sub>18</sub> (100×4.6 mm, 2.7  $\mu$ m)을 사용하였다. 이동상은 Morris 등<sup>22)</sup>의 연구결과를 참고로 10 mM 암모늄아세테이트가 함유된 정제수와 메탄올을 사용하였으며, 기기분석 조건은 Table 2에 나타내었다.

#### 2.4. deca-BDE 분석방법

deca-BDE 분석을 위하여 기존 잔류성유기오염물질 공정시험기준의 폴리브롬화디페닐에테르시험법<sup>23)</sup>과 US EPA 1614를 참고하여 일부 사항을 개선하여 실시하였다. 전처리는 수질 시료의 경우 분별 깔때기에 수질 시료 2 L를 넣고 염석 효과를 주기 위해 염화나트륨 30 g을 첨가하고 충분히 녹인 다음 다이클로로메탄을 100 mL, 100 mL, 50 mL씩 첨가하여 10분간 진탕 추출 조작을 3회 반복 실시하였다. 다이클로로메탄 층을 합하

여 무수황산나트륨으로 탈수한 추출액을 감압농축기와 질소농축기를 이용하여 약 100  $\mu$ L로 농축한 후 헥산으로 용매 전환하여 1 mL까지 농축하여 정제용 시료로 사용하였다. 시료의 정제를 위하여 유리관 컬럼에 하단에서부터 순차적으로 유리솥, 중성 실리카겔 1 g, 2% KOH 실리카겔 3 g, 중성 실리카겔 1 g, 44% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 실리카겔 8 g, 중성 실리카겔 1 g, 10% AgNO<sub>3</sub> 실리카겔 3 g, 무수황산나트륨을 충전하여 다층 정제 컬럼을 제작하였다. 정제과정의 회수를 확인을 위한 정제용 표준물(surrogate standard, MBDE-MXE) 1 ng을 정제용 시료에 주입하고 균질화하여 컬럼에 부하한 후 헥산 50 mL를 흘려내려 방해물질을 제거한 후, 10% 다이클로로메탄을: 헥산으로 용출하여 감압농축 및 질소농축한 후 시린지 첨가용 내부표준물질(MBDE-ISS-G) 1 ng을 주입하여 최종부피가 50  $\mu$ L가 되도록 하여 분석용 시료로 사용하였다. 시린지 첨가용 내부표준물질은 고브롬계 BDE 회수를 확인을 위하여 기존의 단일 물질이 함유된 표준물질(BDE-CVS-EISS)에서 세 가지 물질이 함유된 표준물질(MBDE-ISS-G)로 변경하여 사용하였다.

대기 시료는 추출 용매별 비교 실험을 통하여 선정된 다이클로로메탄 500 mL를 사용하여 하이 볼륨 에어 샘플러를 이용하여 채취한 흡착제(QFE, PUF 2ea, ACF)를 16시간 이상 속슬레 추출 후 감압농축기와 질소농축기를 이용하여 약 100  $\mu$ L로 농축한 후 헥산으로 용매 전환하여 1 mL까지 농축하여 정제용 시료로 사용하였다. 정제과정은 수질 시료와 동일한 과정을 거쳐 분석하였다. 상기 전처리 과정은 flow chart(Fig. 3)로 나타내었다. deca-BDE의 정성 및 정량분석은 HRGC(7890A

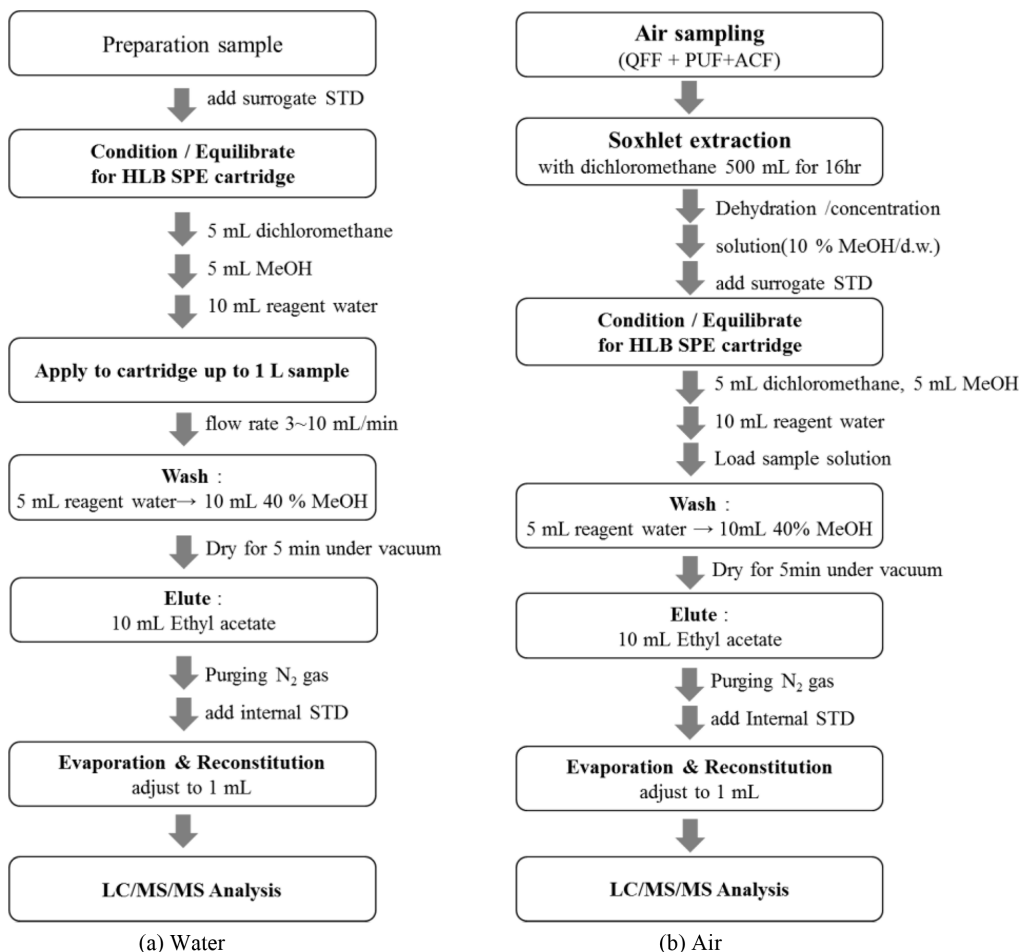


Fig. 2. Flow chart of sample preparation for HBCDs in (a) water and (b) air sample.

Table 2. Analytical conditions for the determination of HBCDs

LC	Thermo scientific Surveyor MS pump and Auto sampler
Column	Cortex (waters, USA) 100 × 4.6 mm (2.7 μm)
Guard column	Cortex (waters, USA) 12.5 × 4.6 mm (2.7 μm)
Column Temperature	35°C
Mobile Flow	A: 10 mM ammonium acetate in water; B: MeOH
Mobile gradient	0 min (A: 95%), 6 min (A: 20%), 13 min (A: 0%), 15 min (A: 0%), 17 min (A: 95%), 20 min (A: 95%)
Flow rate	0.4 mL/min
MS/MS	Thermo scientific TSQ Quantum triple quadrupole mass spectrometer
Spray voltage	4000 V
Vaporizer Temperature	220°C
Capillary Temperature	240°C
Sheath gas	40.0 arb
Aux gas	55.0 arb
Detection mode	Multiple Reaction Monitoring (MRM)
Ionization mode	Electrospray negative (ESI-)

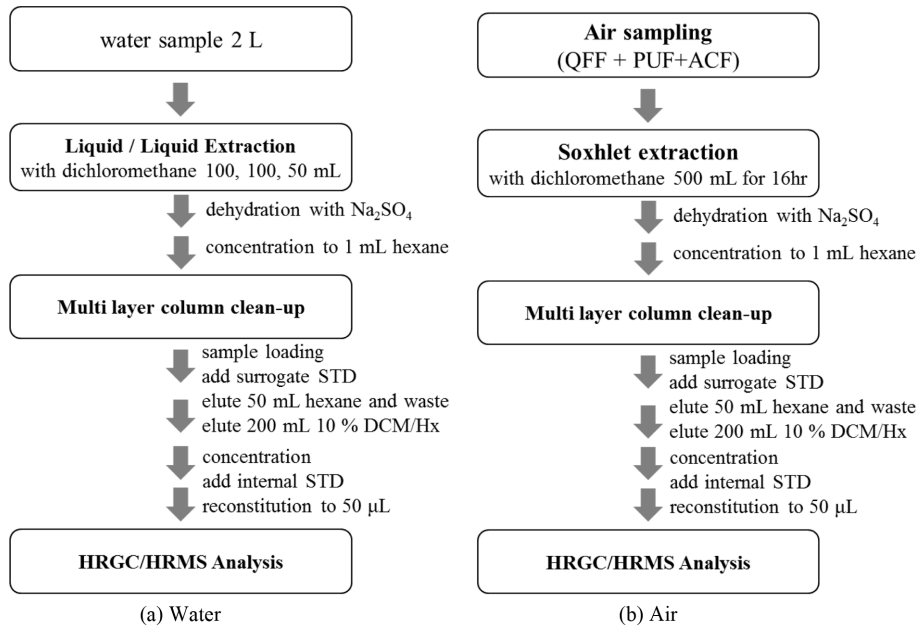


Fig. 3. Flow chart of sample preparation for deca-BDE in (a)water and (b)air sample.

Table 3. Instrumental conditions of HRGC/HRMS for deca-BDE (PBDEs)

HRGC	Agilent Technologies 7890A
Capillary column	DB-5HT (15 m × 0.25 mm i.d × 0.1 µm)
Oven temperature	135°C (3 min) → 10°C/min to 215°C → 5°C/min to 280°C (10 min) → 20°C/min to 325°C (3.75min) Total times: 40 min
Carrier gas	Helium (1.0 mL/min)
Injector	260°C
Transfer line	260°C
Injection mode	Splitless (1 µL)
HRMS	Autospec Premier
Ionization	EI (Electron ionization)
Measuring	SIM (Selected ion monitoring)
Ion source temperature	260°C
Ionization voltage	35 eV
Ionizing current	400 µA
Accelerating voltage	8 kV
Resolution	> 10,000 (10% valley)

gas chromatograph; Agilent Technologies, USA), HRMS(Autospec Premier high resolution mass spectrometer; Waters, USA)를 사용하였다. Capillary column은 DB-5HT (15 m × 0.25 mm i.d × 0.1 µm)을 장착하였으며 상세한 기기분석 조건은 Table 3에 정리하였다. deca-BDE 분석을 위하여 기존 잔류성유기오염물질공정시험기준의 폴리브롬화디페닐에테르시험법과 US

EPA 1614를 참고로 한번에 저브롬계(di~hepta-) BDEs 부터 고브롬계(octa~deca-) BDEs까지 분석을 실시하였으며 분석을 위해 사용한 표준물질(Native standard)과 회수율 확인을 위한 정제용 표준물질(surrogate standard) 및 시린지 첨가용 표준물질(internal standard)에 대한 사항을 Table 4에 나타내었다. 본 연구에서는 deca-BDE의 시험법을 정립하는 것이 목적이므로 deca-BDE에 대한

**Table 4.** Standards for deca-BDE (PBDEs) analysis

No.	Native Compounds	Retention time (min)	Surrogate standard	Retention time (min)	Internal standard	Retention time (min)
1	DiBDE-#7	7.81				
2	DiBDE-#15	8.50	BDE-#15L	8.48		
3	TriBDE-#17	10.46				
4	TriBDE-#28	10.76	BDE-#28L	10.75		
5	TeBDE-#49	12.59			BDE-#79L	12.97
6	TeBDE-#71	12.67				
7	TeBDE-#47	12.98	BDE-#47L	12.97		
8	TeBDE-#66	13.33				
9	TeBDE-#77	13.89				
10	PenBDE-#100	14.95				
11	PenBDE-#119	15.16				
12	PenBDE-#99	15.57	BDE-#99L	15.56		
13	PenBDE-#85	16.71				
14	PenBDE-#126	16.91				
15	HexBDE-#154	17.41	BDE-#154L	17.39		
16	HexBDE-#153	18.35				
17	HexBDE-#138	19.61	BDE-#153L	18.34	BDE-#138L	18.34
18	HexBDE-#156	20.11				
19	HepBDE-#184	20.69				
20	HepBDE-#183	21.17	BDE-#183L	21.17		
21	HepBDE-#191	21.95				
22	OcBDE-#197	24.57				
23	OcBDE-#196	25.30	BDE-#197L	24.56		
24	NoBDE-#207	29.90				
25	NoBDE-#206	31.25	BDE-#207L	29.88	BDE-#206L	29.88
26	DeBDE-#209	36.80	BDE-#209L	36.79		

검정곡선과 크로마토그램을 Fig. 4에 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. deca-BDE 분석을 위한 추출 용매와 내부표준 물질 선정

대시 시료 분석을 위한 속슬레 추출법을 확립하기 위하여 유기용매로 세정한 흡착체에 surrogate(MBDE-MXE) 5 ng(BDE-#209L 기준)을 동일하게 주입한 후 다이클로로메탄, 톨루엔, 아세톤:헥산(1:1)용매 각각 500 mL로 16시간 이상 추출 후 동일 조건으로 정제하여 용매별(n=2) 추출 효율 비교 실험을 진행하여 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

다이클로로메탄과 아세톤:헥산(1:1) 용매는 전반적으로 유사한 회수율을 나타내었고 기존 공정시험방법에서 사용하고 있는 톨루엔은 BDE-#197L과 BDE-#209L에서 다소 낮은 회수율이 나타났으며 BDE-#209L만을 비

교해보았을 경우 다이클로로메탄이 가장 높은 회수율을 보였다. 그러나 고브롬계인 BDE-#207L과 BDE-#209L의 회수율은 저브롬계 BDE보다 낮은 회수율을 보였다. 이러한 점을 개선하기 위하여 기기 분석 및 정량 시 사용하는 시린지 첨가용 내부 표준물질(internal standard)을 BDE-#138L 단일 물질만 함유된 표준물(BDE-CVS-EISS, Wellington Lab.)에서 저·중·고브롬계 BDE별로 감응를 측정할 수 있도록 세 가지 표준물질 BDE-#79L, BDE-#138L, BDE-#206L이 함유되어있는 표준물질(MBDE-ISS-G, Wellington Lab.)로 변경하여 적용하였을 경우 고브롬계 BDE(BDE-#209L)의 회수율이 기존 60.4%에서 91.9%로 개선되었다(Table 5). 이러한 결과로 기존 단일물질 표준물질을 시린지 첨가용 내부 표준물질로 사용하여 저브롬에서 고브롬계 BDE 전체를 정량 시 고브롬계 BDE의 회수율이 과소평가됨을 알 수 있었으며, 이 점을 보완하면 다이클로로메탄으로 속슬레 추출 용매를 선정함에 문제가 없음을 알 수 있다.

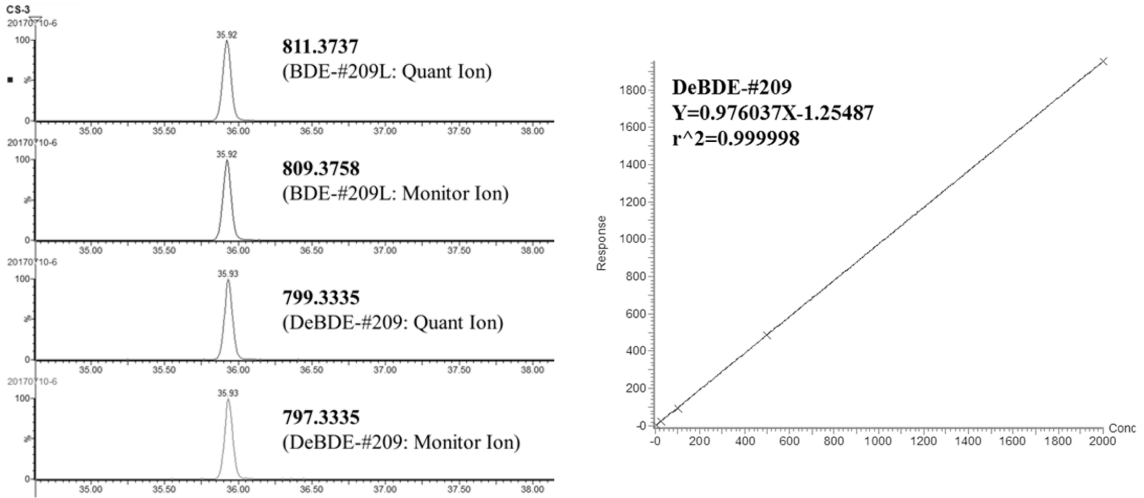


Fig. 4. HRGC/HRMS chromatograms and calibration curve of deca-BDE.

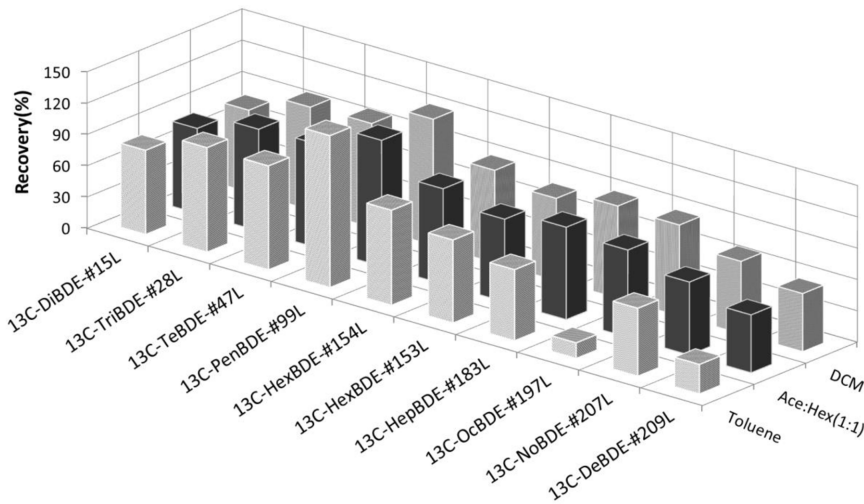


Fig. 5. Recoveries of surrogate standard for PBDEs in spiked air samples (n=2) using soxhlet extraction with various extraction solvents.

따라서 고브롬계 BDE(deca-BDE)를 포함한 PBDEs 대기 시료의 속슬레 추출 시 용매는 가장 높은 회수율을 나타낸 다이클로로메탄으로 선정하였으며, 이는 기존 잔류성유기오염물질공정시험기준의 환경대기 시료 중 유기염소계 농약류와 비의도적 잔류성유기오염물질(PCDDs/PCDFs, Co-PCBs, PCBs, HCB) 시험방법과 동일한 추출용매이기 때문에 추출액을 공유할 수 있다. 또한 고브롬계 BDE(deca-BDE)를 포함한 PBDEs의 분석 시 각 브롬계별로 감응을 적용할 수 있는 시린지 첨가용 표준

물질을 사용하여야 함을 알 수 있었다.

### 3.2. 정도 관리 결과

측정방법의 방법 검출한계(MDL, method detection limit) 및 정량한계(LOQ, limit of quantification)는 수질 시료의 경우 시료 분석 시와 동량의 정제수에 검정곡선 최소농도의 2배에 해당하는 표준물질(native standard)을 첨가하고 시료 분석과 동일한 전처리 방법으로 7회 이상 반복 분석하여 얻은 측정값의 표준편차에 3.14를 곱

**Table 5.** Influence of the internal standard on the recoveries of PBDEs surrogate standard

No	Surrogate standard	Recovery (%)	Internal standard (BDE-CVS-EISS)	Surrogate standard	Recovery (%)	Internal standard (MBDE-ISS-G)
1	BDE-#15L	106.7		BDE-#15L	98.7	
2	BDE-#28L	112.7		BDE-#28L	98.3	BDE-#79L
3	BDE-#47L	120.1		BDE-#47L	103.3	
4	BDE-#99L	109		BDE-#99L	110	
5	BDE-#154L	111.9	BDE-#138L	BDE-#154L	113.6	
6	BDE-#153L	102.3		BDE-#153L	107.4	BDE-#138L
7	BDE-#183L	102.8		BDE-#183L	108.7	
8	BDE-#197L	101.6		BDE-#197L	111.2	
9	BDE-#207L	76.2		BDE-#207L	120.9	BDE-#206L
10	BDE-#209L	60.4		BDE-#209L	91.9	

**Table 6.** QA/QC result in water and air sample

Compounds	Matrix	MDL	LOQ	Recovery (%)	RSD (%)
$\alpha$ -HBCD	Water	0.14 ng/L	0.44 ng/L	93.2	5.1
$\beta$ -HBCD		0.07 ng/L	0.22 ng/L	90.1	2.2
$\gamma$ -HBCD		0.09 ng/L	0.29 ng/L	92.4	6.6
$\alpha$ -HBCD	Air	0.27 pg/m <sup>3</sup>	0.85 pg/m <sup>3</sup>	89.2	8.4
$\beta$ -HBCD		0.07 pg/m <sup>3</sup>	0.24 pg/m <sup>3</sup>	93.8	2.8
$\gamma$ -HBCD		0.13 pg/m <sup>3</sup>	0.42 pg/m <sup>3</sup>	92.5	2.4
deBDE-#209	Water	412.8 pg/L	1314.8 pg/L	108.2	16.7
deBDE-#209	Air	0.78 pg/m <sup>3</sup>	2.5 pg/m <sup>3</sup>	93.2	17.3

한 값을 MDL, 표준편차에 10을 곱한 값을 LOQ 값으로 하였다. 대기시료는 흡착제에 검정곡선 최소농도의 2배에 해당하는 표준물질을 첨가한 후 시료와 동일한 전처리 과정으로 7회 이상 반복 분석하여 수질시료와 같은 방법으로 MDL과 LOQ 값으로 하였다. 분석의 정확성을 판단하기 위해 첨가한 <sup>13</sup>C-표지 표준물질(surrogate)은 추출액에 혼합 주입하여 전처리 과정의 회수율과 재현성을 확인하였다. HBCDs와 deca-BDE의 분석방법에 대한 정도 관리 결과는 Table 6에 나타내었다.

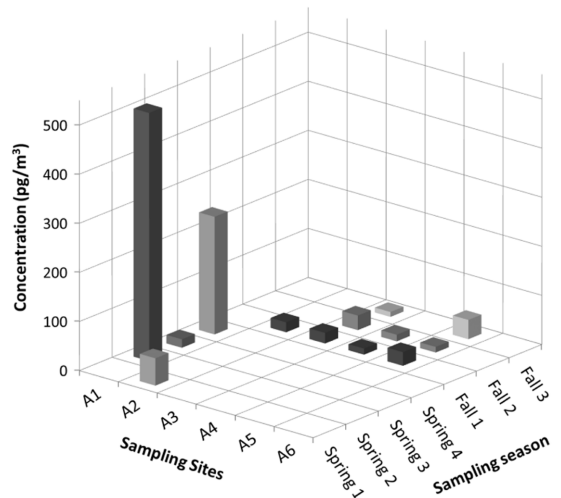
시료채취 시마다 대기 채취 시에는 세정된 흡착제, 수질 시료 채취 시에는 깨끗한 물(analyte-free water)를 준비하여 시료채취 현장에 수송하여 현장바탕시료(field blank sample)로 하여 실험 준비 과정 및 시료 채취, 운송, 분석 중 발생할 수 있는 오염을 파악하고, 전처리 과정에 사용된 용매와 실험기구의 오염 및 기타 방해물질에 의한 오염여부를 검토하기 위하여 각 시료군(20개)마다 방법바탕시료(method blank sample)를 병행 분석하여 실험과정 중 오염이 없음을 확인하였다.

**3.3. 환경시료의 분석**

**3.3.1. HBCDs의 농도 분포**

봄(5월)과 가을(10월)철 대기 중 HBCDs에 대한 농도

분석 결과를 총 HBCDs 농도( $\Sigma$ HBCDs)로 Fig. 6에 나타내었다. 봄철 대기시료 중  $\Sigma$ HBCDs는 N.D.~505.35 pg/m<sup>3</sup> 범위로 나타났고, 화학산업을 중심으로 한 산업단지 지점인 A1 지점에서 가장 높은 농도로 나타났으며, 산업단지 지점인 A1과 서울 도심의 중심 지점인 A2 외



**Fig. 6.** Concentration distribution of  $\Sigma$ HBCDs in air using high volume air sampler.

**Table 7.** Comparison of HBCDs levels in air with other studies

Location	Category	Sampling site	ΣHBCDs Concentration	Ref.
Korea	Potential point sources	This Study	(Spring) N.D.~505.35 pg/m <sup>3</sup> (Fall) N.D.~39.29 pg/m <sup>3</sup>	-
		Production of flame retarded XPS plastics	1070 ng/m <sup>3</sup>	
		Landfill for construction and demolition waste	13 ~ 180 pg/m <sup>3</sup>	
		Textile industry	19 ~ 740 pg/m <sup>3</sup>	
Sweden	Urban environment	Schoolyard of N:a Latin, Stockholm	76 pg/m <sup>3</sup>	24
		Hudiksvallsgatan 2, Stockholm	610 pg/m <sup>3</sup>	
	Remote locations	Pallas, Northern Finland	2~3 pg/m <sup>3</sup>	
		Aspvreten, south of Stockholm	25~280 pg/m <sup>3</sup>	
USA	Urban and remote air	Rörvik, Swedish west coast	<1.0 ~5 pg/m <sup>3</sup>	
		Various locations throughout Midwest USA	<0.1 ~11 <sup>a</sup> pg/m <sup>3</sup>	25, 26
Norway	Background station	Birkenes	0.14 ~ 20.26 pg/m <sup>3</sup>	28
		Zeppelin	0.18 ~ 23.02 pg/m <sup>3</sup>	

a: only particle phase

의 지점에서는 모두 불검출되었다. 가을 대기 시료 중 ΣHBCDs는 N.D.~39.29 pg/m<sup>3</sup> 범위로 나타났으며, A1, A6 지점은 채취 기간인 3일 동안 모두 불검출되었다. 본 연구에서 검출된 농도 분포를 기존 연구와 비교하여 Table 7에 나타내었다. 검출된 지점의 대기 중 ΣHBCDs 농도 수준은 스웨덴의 도시지역(76~610 pg/m<sup>3</sup>)과 배경지역(<1.0 ~280 pg/m<sup>3</sup>)의 검출 농도 수준<sup>24)</sup>과 유사하며 다른 외국의 도시와 원격 지점과 같이 오염원의 영향을 직접적으로 받지 않는 지역을 대상으로 한 농도 분포와 유사한 범위를 나타내었다.<sup>24-28)</sup>

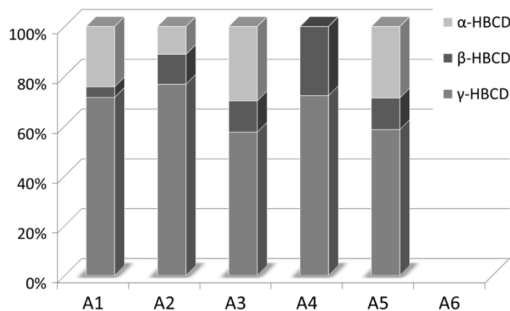
대기 시료에서 검출된 HBCD 주요 세 이성질체의 각 지점별 분포 비율을 Fig. 7에 나타내었다. HBCDs의 이성질체 분포 비율은 그 물리화학적 특성에 의해 매체별로 다르게 나타나는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 공장에서 생산되는 상업적 ΣHBCDs에 대한 α-, β-, γ-HBCD의 비율은 10~13%, <0.5~12%, 75~89%로

알려져 있고,<sup>29)</sup> 160°C를 초과하는 온도에서 γ-HBCD 이성질체가 α-HBCD 이성질체로 전환되는 것으로 알려져 있어 가공과정에서 고온 처리과정을 거친 제품에서는 α-HBCD 이성질체가 더 높은 비율로 나타나는 것으로 알려졌다.<sup>30)</sup>

본 연구에서 조사한 대기 중 검출된 5개 지점에서의 HBCD 입체 이성질체(diastereomer) 분포는 α-, β-, γ-이성질체의 비율이 각각 0~29.9%, 4.2~27.2%, 57.6~76.8%로 나타나 γ-이성질체가 상업적 제품의 HBCDs에서의 비율보다 다소 낮은 비율을 나타내지만 여전히 α-, β-이성질체에 비해 훨씬 우세한 비율로 나타났다. 이는 기존의 노르웨이의 대기 중 연구결과에서 γ-HBCD가 71~72%의 비율로 나타난 결과와 유사한 경향을 보여주었다. 본 연구에서는 수질 중 HBCDs는 산업단지 지점의 하천을 포함한 전 지점에서 세 이성질체 모두 MDL 이하로 불검출되어 diastereomer 간의 분포 비율에 대한 검토는 불가능하였으나 국외의 오염의심지역 연구의 경우 HBCDs 총 농도가 3~31 ng/L 수준으로 나타난 결과와<sup>24)</sup> 비교해 보면 국내의 수질 환경 중 HBCDs의 오염 정도는 매우 낮은 수준으로 파악되었다.

3.3.2. deca-BDE 의 농도 분포

봄(5월)과 가을(10월)철 대기 중 deca-BDE에 대한 농도 분석 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 대기 시료의 측정 결과 평균 농도 78.6 pg/m<sup>3</sup>로 채취한 6지점의 모든 샘플에서 검출되었으며 전체 13.1~1475.3 pg/m<sup>3</sup>의 범위를 나타내었다. 본 연구에서 검출된 농도 분포를 기존의 연구들과<sup>2,31-36)</sup> 비교하여 Table 8에 나타내었다. 공장 인접



**Fig. 7.** Distribution ratio of HBCD diastereomers to the ΣHBCDs in air by site.

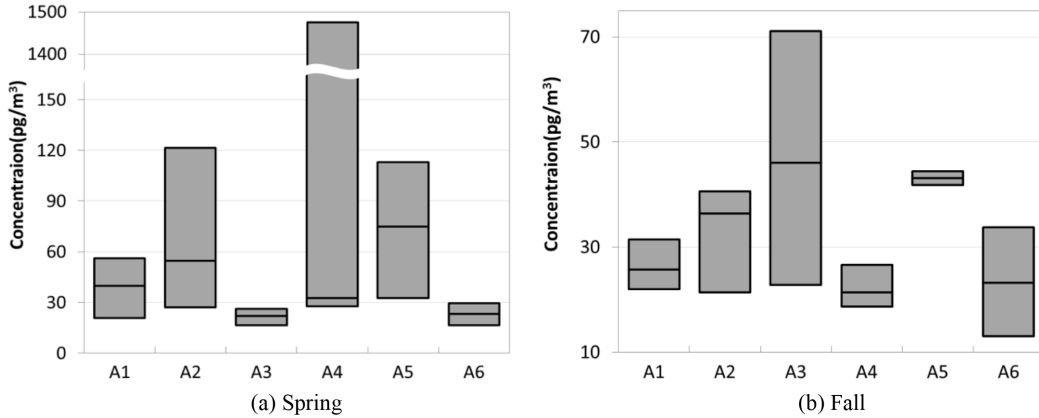


Fig. 8. Concentration distribution of deca-BDE in air using high volume air sampler.

Table 8. Comparison of deca-BDE levels in air and water with other studies

Matrix	Location	Sampling site	Concentration	Ref. No.
Air	Korea	This Study	13.1 ~ 1475.3 pg/m <sup>3</sup>	-
	China	Tengchong Mountain (remote field)	1.6 ~ 54.2 pg/m <sup>3</sup>	2
	Norway	Mjøsa region (urban/rural)	131 ~ 25388 pg/m <sup>3</sup>	31
	France	Downtown Paris (urban)	6 ~ 177 pg/m <sup>3</sup>	32
	China	Southern China (rural site)	18.6 ~ 804 pg/m <sup>3</sup>	33
		(e-waste site)	72.2 ~ 9700 pg/m <sup>3</sup>	33
	UK	North-West England (semi-rural)	<MDL ~ 100 pg/m <sup>3</sup>	34
	Canada	Forest (background location)	<MDL ~ 105 pg/m <sup>3</sup>	35
	Antarctica	(aerosol)	0.355 ~ 103 pg/m <sup>3</sup>	36
Water	Korea	This Study	0.5 ~ 10.3 ng/L	-
	USA	San Francisco estuary	<MDL ~ 74.1 pg/L (n=33, 2002)	37
	France	Prédecelle river	2.1 ~ 3.81 ng/L (n=13, 2008)	38
	UK	Aire river	17 ~ 295 ng/L (n=5, 2011)	39

지역인 A4 지점에서 1475.3 pg/m<sup>3</sup>의 가장 높은 농도가 검출되었으나 이는 국외의 e-waste 지역의 검출농도 72.2~9700 pg/m<sup>3</sup> 범위<sup>33)</sup>와 비교하면 낮은 농도 수준으로 나타났다. 그 외 지역에서의 농도 범위는 13.1~121.5 pg/m<sup>3</sup>로 이러한 농도 수준은 시골 지역의 대기 환경 중 농도가 18.6~804 pg/m<sup>3</sup>의 범위를 나타낸 Tian 등 의 국외 연구결과<sup>2, 31-36)</sup>와 비교해 보았을 때 외국보다 낮거나 비슷하게 나타났다.

수질 중 deca-BDE에 대한 농도 분석 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 측정결과 평균 농도 2.4 ng/L로 채취 지점 8곳 모두 검출되었으며 <LOQ ~ 10.3 ng/L의 범위를 나타내었다. 수질 중 deca-BDE의 농도를 구분하여 나타낸 연구결과는 다소 제한적이고 연구 방법이 있어서 차이가 있으므로 직접적인 비교에는 한계가 있으나

검출 농도만을 비교하였을 때 도심과 농경지역을 포함한 미국 샌프란시스코 강 하구연은 <LOQ ~ 74.1 pg/L (n=33, 2002년)<sup>37)</sup>, 도시와 폐수처리장을 포함한 프랑스 Prédecelle 강은 2.1~3.81 ng/L (n=13, 2008년)<sup>38)</sup>, 도시와 산업지대, 폐수처리장을 포함한 영국 Aire 강은 17~295 ng/L (n=5, 2011년)<sup>39)</sup> 등의 농도 범위로 국내의 수질 환경 중 오염도는 외국과 비슷한 수준으로 나타났다.

수질 검출 경향을 검토해 보면 계절별 차이를 비교하기에는 채취 시료의 개수가 다소 적지만 계절적 변화가 크지 않은 호소수 지점에 비해 계절적 영향을 받는 하천수지점은 가을에 비해 봄에 전반적으로 높게 나타났다. 이는 수량이 증가하면 농도가 낮아지는 계절적 요인으로 인한 수질 시료 특성이 나타난 것으로 사료된다.

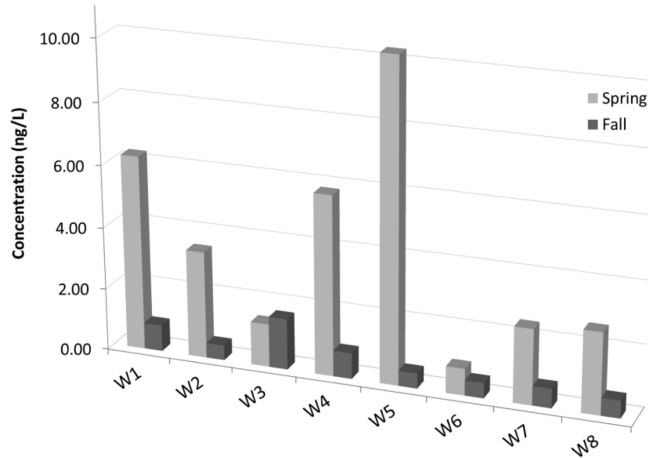


Fig. 9. Concentration distribution of deca-BDE in water using grab sampler.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 최근 스톡홀름 협약에 신규 POPs로 등재된 브롬화 난연제 물질인 HBCDs와 deca-BDE에 대한 체계적인 관리 및 모니터링을 위한 사전연구로서 수질 및 대기 시료에 대하여 분석법을 검토하여 선정하고 봄과 가을철의 국내 환경 중 농도 수준을 조사하였다.

수질 시료의 경우 grab sampler로 채취한 시료를 HBCDs는 HLB 고상추출법을 사용하여 추출 및 정제를 실시하고, deca-BDE는 액-액 추출 후 다층 실리카 컬럼 정제를 실시했다. 대기 시료는 Hi-volume air sampler를 사용하여 PUF, QFE, ACF 흡착제로 시료 채취 후 다이클로로메탄 용매를 이용한 속슬레 추출법을 선택하였고, HBCDs는 HLB SPE를 정제법으로 선정하고 LC/MS/MS로 분석하였으며, deca-BDE는 다층 실리카 컬럼으로 정제하여 HRGC/HRMS를 사용한 기기 분석 방법을 선정하였다. 선정된 방법을 이용하여 분석한 수질 및 대기 중 방법검출한계는 HBCDs는 각각 0.07~0.14 ng/L, 0.07~0.27 pg/m<sup>3</sup>, deca-BDE는 412.8 pg/L, 0.78 pg/m<sup>3</sup>으로 나타났다.

환경 중 시료를 이용한 분석 결과에서 수질 중 HBCDs는 전 지점에서 불검출되었고, 대기 중 ΣHBCDs는 중앙값으로 N.D.~128.5 pg/m<sup>3</sup> 범위로 검출되었으며, 수질 중 deca-BDE는 N.D.~10.32 ng/L, 대기 중 deca-BDE는 중앙값으로 21.4~87.1 pg/m<sup>3</sup> 범위로 검출되었다. 이러한 농도분포는 국외 환경 중 연구 결과들과 비교 시 외국보다 낮거나 비슷하게 나타났다.

본 연구의 결과는 국내 전 지역을 대상으로 한 결과가 아닌 제한된 범위에서 수행된 것으로 국내 모든 지역에 대한 농도 수준을 대표할 수는 없으나, 신규 국제 규제 물질에 대한 국내 환경 중 농도 수준을 기해할 수 있는 기초자료로서 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

#### 참고문헌

1. C. A. de Wit, D. Herxke, and K. Vorkamp, "Brominated flame retardants in the Arctic environment - Trends and new candidates", *Science of the Total Environment*, **2010**, 408, 2885-2918.
2. Y. Xu, G. Zhang, J. Li, X. Liu, and X. Li, "Atmospheric polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and Pb isotopes at a remote site in Southwestern China: Implications for monsoon-associated transport", *Science of the Total Environment*, **2011**, 409, 4564-4571.
3. T. Y. Okabe, H. Sakai, Y. Kashima, and H. Y. Okabe, "Modulation at a cellular level of the thyroid hormone receptor-mediated gene expression by 1,2,5,6,9,10-hexabromocyclododecane (HBCD), 4,4'-diiodobiphenyl (DIB), and nitrogen (NIP)", *Toxicology Letters*, **2005**, 155, 127-133.
4. BSEF (Bromine Science and Environmental Forum), <http://www.bsef.com/our-substances/hbcd/about-hbcd/>, June, **2010**.
5. N. V. Heeb, W. B. Schweizer, M. Kohler, and A. C. Gerecke, "Structure elucidation of hexabromocyclododecanes-a class of compounds with a complex stereochemistry", *Chemosphere*, **2005**, 61, 65-73.

6. European Commission, "Risk assessment hexabromocyclododecane, CAS-No.: 25637-99-4, EINECSNo.: 247-148-4, Final Report", **2008**, 492.
7. M. Ema, S. Fujii, M. Hirata-Koizumi, and M. Matsumoto, "Two-generation reproductive toxicity study of the flame retardant hexabromocyclododecane in rats", *Reproductive Toxicology*, **2008**, 25, 335-351.
8. KEMI (Swedish Chemicals Agency), "Proposal for Harmonised Classification and Labelling Based on the CLP Regulation (EC) No 1272/2008, Annex VI, Part 2. Substance Name: Hexabromocyclododecan", **2009**, 49, Sweden.
9. 김태승, 신선경, 오정근, 박종은, "퇴적물 중 브롬화난연제 농도분포 특성에 관한 연구", *한국분석과학회지*, **2012**, 25, 242-249.
10. I. S. Lee, H. H. Kang, U. J. Kim, and J. E. Oh, "Brominated flame retardants in Korean river sediments, including changes in polybrominated diphenyl ether concentrations between 2006 and 2009", *Chemosphere*, **2015**, 126, 18-24.
11. G. H. Jeong, N. R. Hwang, E.-H. Hwang, B.-C. Lee, and J. Yoon, "Hexabromocyclododecanes in crucian carp and sediment from the major rivers in Korea", *Science of the Total Environment*, **2014**, 470-471, 1471-1478.
12. 이수민, 김성욱, 정기호, "우리나라 하천에 서식하는 붕어와 주변 퇴적토에 축적된 HBCDs의 분포 특성", *한국분석과학회지*, **2014**, 27, 321-332.
13. U. J. Kim and J. E. Oh, "Tetrabromobisphenol A and hexabromocyclododecane flame retardants in infant-mother paired serum samples, and their relationships with thyroid hormones and environmental factors", *Environmental Pollution*, **2014**, 184, 193-200.
14. ECHA (European Chemicals Agency), "SVHC Support Document Bis(pentabromophenyl) ether[decabromodiphenyl ether]", **2012**, 13-34, European Commission.
15. A. C. Gerecke, W. Giger, P. C. Hartmann, N. V. Heeb, H. P. E. Kohler, P. Schmid, M. Zennegg, and M. Kohler, "Anaerobic degradation of brominated flame retardants in sewage sludge", *Chemosphere*, **2006**, 64, 311-317.
16. K. Law, T. Halldorson, R. Danell, G. Stern, S. Gewurtz, M. Alae, C. Marvin, M. Whittle, and G. Tomy, "Bioaccumulation and trophic transfer of some brominated flame retardants in a Lake Winnipeg (Canada) food web", *Environmental Toxicology and Chemistry*, **2006**, 25, 2177-2186.
17. M. Gascon, M. Fort, D. Martinez, A. E. Carsin, J. Forns, J. O. Grimalt, L. S. Marina, N. Lertxundi, J. Sunyer, and M. Vrijheid, "Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in breast milk and neuropsychological development in infants", *Environ Health Perspect*, **2012**, 120, 1760-1765.
18. R. J. Law, A. Covaci, S. Harrad, D. Herzke, M. A. E. Abdallah, K. Fernie, L.-M. L. Toms, and H. Takigami, "Levels and trends of PBDEs and HBCDs in the global environment: Status at the end of 2012", *Environment International*, **2014**, 65, 147-158.
19. M. Frederiksen, K. Vorkamp, M. Thomsen, and L. E. Knudsen, "Human internal and external exposure to PBDEs - A review of levels and sources", *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, **2009**, 212, 109-134.
20. United States Environmental Protection Agency, "Method 1614 Brominated diphenyl ethers in water soil, sediment and tissue by HRGC/HRMS" **2007**, USA.
21. 이두희, 정인영, 이혜리, 김혁, 박상아, 김일규, 도영선, 이원석, "고상추출법과 액액추출법을 이용한 수질 시료 중 Hexabromocyclododecanes(HBCDs) 분석법 연구", *한국환경분석과학회지*, **2016**, 19, 80-89.
22. S. Morris, P. Bersuder, C. R. Allchin, B. Zegers, and J. P. Boon, "Determination of the brominated flame retardant, hexabromocyclododecane, in sediments and biota by liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry", *Trend in Analytical Chemistry*, **2006**, 25, 343-349.
23. 국립환경과학원, "잔류성유기오염물질 공정시험기준" **2017**, 829-854.
24. M. Remberger, J. Sternbeck, A. Palm, L. Kaj, K. Strömberg, and E. B. Lundén, "The environmental occurrence of hexabromocyclododecane in Sweden", *Chemosphere*, **2004**, 54, 9-21.
25. C. A. D. Wit, "An overview of brominated flame retardants in the environment", *Chemosphere*, **2002**, 46, 583-624.
26. E. Hoh and R. A. Hites, "Brominated flame retardants in the atmosphere of the east-central united states", *Environmental Science & Technology*, **2005**, 39, 7794-7802.
27. A. Covaci, A. C. Gerecke, R. J. Law, S. Voorspoels, M. Kohler, N. V. Heeb, H. Leslie, C. R. Allchin, and J. D. Boer, "Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the Environment and Humans: A Review", *Environmental Science and Technology*, **2006**, 40, 3697-3688.
28. Norwegian Pollution Control Authority, "New organic pollutants in air, 2007", **2008**, SPFO report 1077/2010.
29. M. Peled, R. Scharia, and D. Sondack, "Thermal rearrangement of hexabromocyclododecane (HBCD), In: Advances in Organobromine Chemistry II", **1995**, 92-99, Elsevier, Netherlands.

30. N. V. Heeb, W. B. Xchweizer, P. Mattrel, R. Haag, M. Kohler, P. Schmid, M. Zennegg, and M. Wolfensberger, "Regio- and stereoselective isomerization of hexabromocyclododecanes(HBCDs): Kinetics and mechanism of  $\beta$ -HBCD racemization", *Chemosphere*, **2008**, 71, 1547-1556.
31. Norwegian Pollution Control Authority (SFT), "Atmospheric transport of environmental pollutants to lake Mjøsa", **2009**, Report (TA-2563/2009), Norway.
32. K. Tlili, P. Labadie, F. Alliot, C. Bourges, A. Desportes, and M. Chevreuil, "Polybrominated diphenyl ether dynamics in ambient air and atmospheric bulk/wet deposition in downtown Paris (France)", *Water Air Soil Pollutants*, **2012**, 223, 1543-1553.
33. M. Tian, S. J. Chen, J. Wang, X. B. Wheng, X. J. Luo, and B. X. Mai, "Brominated flame retardants in the atmosphere of e-waste and rural site in southern China: seasonal variation, temperature dependence, and gas-particle partitioning", *Environmental Science and Technology*, **2011**, 45, 8819-8825.
34. B. H. Wilford, G. O. Thomas, K. C. Jones, B. Davision, and D. K. Hurst, "Decabromodiphenyl ether(deca-BDE) commercial mixture components, and other PBDEs, in airborne particles at a UK site", *Environmental International*, **2008**, 34, 412-419.
35. T. Gouin, G. O. Thomas, C. Chaemfa, T. Harner, D. Mackay, and K. C. Jones, "Concentrations of decabromodiphenyl ether in air from Southern Ontario: Implications for particle-bound transport", *Chemosphere*, **2006**, 64, 256-261.
36. R. M. Dickhut, A. Cincinelli, M. Cochran, and H. Kylin, "Aerosol-mediated transport and deposition of brominated diphenyl ethers to Antarctica", *Environmental Science and Technology*, **2012**, 46, 3135-3140.
37. D. R. Oros, D. Hoover, F. Rodigari, D. Crane, and J. Sericano, "Levels and distribution of polybrominated diphenyl ethers in water, surface sediments, and bivalves from the San Francisco estuary." *Environmental Science and Technology*, **2005**, 39, 33-41.
38. P. Labadie, K. Tlili, F. Alliot, C. Bourges, A. Desportes, and M. Chevreuil, "Development of analytical procedures for trace-level determination of polybrominated diphenyl ethers and tetrabromobisphenol A in river water and sediment", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2010**, 396, 865-875.
39. J. Cristale, A. Katsoyiannis, A. J. Sweetman, K. C. Jones, and S. Lacorte, "Occurrence and risk assessment of organophosphorus and brominated flame retardants in the River Aire (UK)" *Environ. Pollution*, **2013**, 179, 194-200.