

PCDDs/PCDFs의 전 동질체 210종에 대한 분리분석방법 연구

송금주[†] · 경종대 · 주종호 · 김경섭* · 임숙현** · 김우일*** · 최경희***

포항공과대학교 환경연구소, *한국산업기술시험원, **DK Science, ***국립환경과학원

A Study of Analytical Method for 210 Congeners of PCDDs/PCDFs

Geum-Ju, Song[†], Jong-Dai Kyoung, Joung-Ho Joo, Kyoung-Sep Kim*,
Suk-Hyeon Im**, Woo-Il Kim***, and Kyoung-Hee Choi***

Institute of Environmental and Energy Technology, Pohang University of Science and Technology, Pohang, Korea

**Environmental Technology Center, Korea Testing Laboratory, Seoul, Korea*

***DK Science, Sungnam, Korea*

****National Institute of Environmental Research, Environmental Research Complex, Incheon, Korea*

An analytical method for 210 congeners of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/polychlorinated dibenzofurans (PCDDs/PCDFs) was investigated. The Korean Standard Test Method (KSTM) was used for sampling and analysis of PCDDs/PCDFs. The various column cleaning methods were tested to review the cleaning efficiency. The multi-layer silica gel column with 150 mL of normal (n)-hexane showed higher cleaning efficiency than the single-layer silica gel column with 150 mL of n-hexane to remove the chemical impurities excluding substances like as PCDDs/PCDFs and PCBs. The alumina column cleaned with 100 mL n-hexane as first eluant and 150 mL n-hexane with 50% dichloromethane (DCM) as second eluant was more efficient than that cleaned with 100 mL n-hexane with 2% DCM as first eluant and 150 mL n-hexane with 50% DCM as second eluant, to remove PCBs and to obtain all congeners of PCDDs/PCDFs. The internal standards to analyze MoCDDs/Fs-TrCDDs/Fs were used for each congener, and the calibration standards were prepared with native and internal standards. The high resolution gas chromatograph/high resolution mass spectrometer (HRGC/HRMS) was used. The analytical conditions for MoCDDs/MoCDFs-TrCDDs/TrCDFs and TeCDDs/TeCDFs-OCDD/OCDF were distinguished due to distinctive properties of each homology. The recoveries were in the range of 45 to 64% in MoCDDs/MoCDFs through TrCDDs/TrCDFs and 73 to 105% in TeCDDs/TeCDFs through OCDD/OCDF. A total of 166 peaks of PCDDs/PCDFs congeners were distinguished, of which 44 peaks overlapped with the methods to be studied.

Key words : analytical method, congeners, HRGC/HRMS, ion chromatogram, PCDDs/PCDFs

1. 서 론

1977년 네덜란드 Olie 등¹⁾에 의해 소각시설 비산재 및 배출가스에서 다이옥신이라는 유해 유기화합물이 배출된다는 것이 밝혀졌다. 그 후, 많은 연구자들이 이 물질의 생성메커니즘 및 생성인자²⁻¹⁰⁾, 측정 및 분석방법¹¹⁻¹⁵⁾ 등에 대한 연구를 빈번히 시도하였다. 최근에도 폐기물 소각시설에서의 다이옥신류 생성메커니즘 및 생성 주요 인자뿐만 아니라, 상관성 물질 등^{16,17)}에 대한

연구를 지속하고 있다.

다이옥신류는 독성이 강한 물질로 인간 및 생태계에 악영향을 미치므로, 특별한 관리가 요구되는 오염물질에 해당된다. 그 배출농도가 극미량이고 유사 유기오염물질이 같이 존재하기 때문에 측정 및 분석이 용이하지 않은 것으로 알려져 있다. 이들에 대한 분석방법을 확립하기 위해 여러 방법의 전처리과정에 따른 방해물질의 종류 및 제거정도를 연구하였다. 현재 각 나라에서는 2,3,7,8-치환 동질체 17종에 대한 분석방법을 확립

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail : gjsong@postech.ac.kr

Table 1. Analysis methods of 2,3,7,8-substituted congeners of PCDDs/PCDFs

Method	KSTM	US EPA Method 1613	DIN EU 1948	JIS K 0311
sample	solid sample (ex:filter, ash, soil, sediment etc): - HCl - dry - soxhlet extraction (16hrs, with toluene)	solid sample (ex: filter, ash, soil, sediment etc): - HCl (12~24hrs shaking) - dry - soxhlet extraction (16hrs, with toluene)	solid sample (ex: filter, ash, soil, sediment etc): - soxhlet extraction (20hrs, with toluene)	solid sample (ex: filter, ash, soil, sediment etc): - HCl - dry - soxhlet extraction (16hrs, with toluene)
	XAD-2 resin: - soxhlet extraction (16hrs, with toluene)	XAD-2 resin: - soxhlet extraction (16~24hrs, with toluene)	XAD-2 resin: - soxhlet extraction (20hrs, with toluene)	XAD-2 resin : - soxhlet extraction (16hrs, with toluene)
	liquid sample (ex : water, waste water & absorber): -extraction (with toluene)	liquid sample (ex: water, waste water & absorber) -extraction (with toluene)	liquid sample (ex : water, waste water & absorber): -extraction (with DCM)	liquid sample (ex : water, waste water & absorber): -extraction (with toluene)
clean-up	-sulphuric acid -silicagel column -alumina column	-multi silicagel column -alumina column -activated carbon column or prolisil column -HPLC	-multi silicagel column -alumina column -activated carbon column -GCP	-multi silicagel column -alumina column
internal standards	for sampling: 1compound for clean-up: 15 compounds for syringe: 2 compounds	for sampling: 1compound for clean-up: 15 compounds for syringe: 2 compounds	for sampling: 3compound for clean-up: 13 compounds for syringe: 2 compounds	for sampling: 3compound for clean-up: 13 compounds for syringe: 2 compounds
HRGC/ HRMS condition	resolution: >10,000 EI, SIM mode mass stability: ±5% isotope ration: ±15% recovery: 50~120%	resolution: >10,000 EI, SIM mode mass stability: ±5% isotope ration: ±15% recovery: 25~164% (OCDD 17~157% by clean-up), 35~197% (by sampling)	resolution: >10,000 EI, SIM mode mass stability: ±5% isotope ration: ±15% recovery: 4~6Cl 50~130%, 7~8Cl 40~130% (by clean-up), 35~197% (by sampling)	resolution: >10,000 EI, SIM mode mass stability: ±5% isotope ration: ±15% recovery: 50~120% (by clean-up), 70~130%(by sampling)
concentration	TEQ as I-TEF	total concentration	TEQ as I-TEF	TEQ as I-TEF
MDL	0.02 ng/m ³ at 2,3,7,8-TCDD	4Cl: 10 pg/L, 1 pg/g 5-7Cl: 50 pg/L, 5 pg/g 8Cl: 100 pg/L, 10 pg/g	0.5 pg/m ³ at 2,3,7,8-TCDD	4-5Cl: 0.3 pg/m ³ 6-7Cl: 0.6 pg/m ³ 8Cl: 1.5 pg/m ³

하여 공식적인 방법 (예 : 한국 대기오염공정시험방법 제3장 제2절 29항, 일본 JIS K0311, 독일 및 유럽 DIN EU 1948, 미국 EPA Method 1613 등¹⁸⁻²¹⁾)을 제정하여 사용하고 있다. Table 1은 각국에서 사용 중인 2,3,7,8-치환 동질체 17종에 대한 분석방법을 나타내고 있다. 본 연구에서는 이러한 각국의 17종 분석방법 등을 기초로 전 동질체 210종 (PCDDs 75종, PCDFs 135종)의 분리분석을 위해 효과적인 전처리방법 및 기기분석조건을 연구하여 제시하고자 하였다. 이를 위해, 강극성 칼럼에서의 210종 각 동질체들의 용출 순서 및 분리정도를 검토하여 제시하였다.

2. 실험방법

PCDDs/PCDFs 전 동질체 210종 (PCDDs 동질체 75종, PCDFs 동질체 135종)의 분석방법을 연구하기 위하여, 소각시설에서 PCDDs/PCDFs를 측정·분석하였다. 측정 및 분석방법은 먼저 국내 대기공정시험 방법¹⁸⁾ 제 3장 제 2절 제 29항 다이옥신 및 퓨란류를 기준으로 하였다. 측정 장치는 굴뚝시료채취기 (stack sampler, CAE Inc. 미국)를 사용하여 입자상의 시료는 원통여지 (Advantech, 25 × 90 mm, 일본)에, 가스상의 시료는 XAD-2 수지 (Supelco, 20~60 mesh, 미국)와 임핀저 흡수액에 채취하였다. 측정 시에는 등속흡인을 원칙으로 하여, 시료는 3 Sm³ 이상, 4시간 이상, 3회

이상 반복측정 하였다. 측정과정에서의 정도관리는 측정 전에 누출실험을 통해 외부의 공기가 흡입되지 않는 것을 확인하였다. 등속흡인을 위해 흡인계수 95~105% 이내를 계속 유지하였다. 또한 측정 전 및 측정 후의 수분량 보정에 의해 정확한 등속흡인계수를 산출하였다. 분석에 있어서는 기존의 방법이 독성을 가지는 2,3,7,8-치환 동질체 17종의 분석을 목적으로 하고 있으므로, 210종 전 동질체의 분석을 위해서 동일한 방법으로의 전처리과정을 수행하여도 문제가 없는지에 대하여 먼저 내부표준물질로 확인하였다. 이때 기존의 전처리방법을 기본으로 실리카겔 (Merck, 입경 0.063-0.2 mm, 독일) 및 알루미늄 (Aldrich, 150 mash, 미국) 칼럼정제과정 및 용리액으로 사용하는 노말 헥산 (Merck, 잔류농약분석용, 독일) 및 디클로로메탄 (Merck, 잔류농약분석용, 독일)의 함량변화에 따른 210종의 회수가능성을 알아보고자 하였다. 이를 위해 1~3염화물을 위한 정제용 내부표준물질 6종 (Cambridge Isotope Laboratories, Inc., EDF-4755, 미국)과 기존 방법에서 제시하는 4~8염화물을 위한 정제용 내부표준물질 15종 (Cambridge Isotope Laboratories, Inc., EDF-8999, 미국)에 대한 전처리방법을 검토하였다. 또한, 1~3염화물들의 회수를 산출방법에 필요한 실린지용 내부표준물질 (Cambridge Isotope Laboratories, Inc., ED-925, 미국)을 검토하였고, 4~8염화물의 회수율산출을 위한 실린지용 내부표준물질은 현행 공정시험방법에서 제시하는 2종 (Cambridge Isotope Laboratories, Inc., EDF-5999, 미국)을 사용하였다. 기기분석에서는 1~3염화물의 분리를 위해 적절한 기기조건을 검토하였고, 검량선 작성을 위한 표준물질들 (Cambridge Isotope Laboratories, Inc., EDF-4594 + EDF-4955, 미국)을 조제 및 그 농도를 제시하였다. 이렇게 내부표준물질에 의해 확인된 방법을 본 측정시료의 분석에 사용하여, 실측시료에서의 적용 가능한 전처리방법과 전동질체 210종의 분리 이온 크로마토그램을 제시하여 분리되는 물질과 겹치는 물질 및 그러한 물질들의 머무름 시간을 제시하였다. 분석 시 정도관리를 위해서는 대체표준물질을 사용하여 본 연구에서 사용되는 실험방법을 이용한 공실험에서 검출되는 물질이 없음을 확인하여 실험실 및 초자의 오염정도에 문제가 없음을 확인하였고, 공실험 및 분석시료의 대체표준물질 회수율이 규정치 (50~120%) 범위를 만족하는 것으로 정확도를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 정제실험

본 연구에서는 1~3염화물의 전처리 방법을 확립하기 위해 먼저 1~8염화물에 해당되는 각각의 내부표준물질을 이용하여 여러 국가에서 사용하고 제시하는 칼럼정제과정에 의한 분획실험 및 회수율, 용리액의 종류에 따른 회수물질 등에 대해 실험하였다. 실리카겔 칼럼 정제과정에 있어서는 단층실리카겔칼럼 및 다층실리카겔칼럼 모두 노말 헥산 150 mL을 용리액으로 사용한 결과, 모든 내부표준물질이 검출되었다. 알루미늄 칼럼정제과정에 있어서는 먼저 대기오염공정시험방법에서 제시하는 2% 디클로로메탄 함유 노말 헥산 100 mL을 1차 용리액으로, 50% 디클로로메탄 함유 노말 헥산 150 mL을 2차 용리액으로 사용하여 실험한 결과, 1차 용리액에서는 1~2염화물이, 2차 용리액에서는 3~8염화물이 검출됨을 확인하였다. 다른 방해물질이 없는 표준물질에 의한 실험에서는 1차 및 2차 용리액을 혼합하여 분석하는 방법이 검토되었으나, 채취시료의 경우 방해물질들의 영향을 고려할 수 있는 다른 방법을 모색하고자, 미국 EPA 1613방법 또는 독일 DIN EU 1948방법에서 제시하는 100% 노말 헥산 100 mL을 1차 용리액으로, 50% 디클로로메탄 함유 노말 헥산 150 mL을 2차 용리액으로 하여 시험한 결과, 1차 용리액에서는 1~8염화물이 검출되지 않았으나, 2차 용리액에서는 1~8염화물이 모두 검출됨을 확인하였다. 그러므로 이러한 여러 결과들을 토대로 다양한 방법의 칼럼정제과정에 대해 현장 채취시료를 이용하여 실험하였다. 첫 번째 방법으로는 100% 노말 헥산 150 mL 용리액을 이용한 단층실리카겔칼럼정제 후, 2% 디클로로메탄 함유 노말 헥산용액 100 mL을 1차 용리액으로, 50% 디클로로메탄 함유 노말 헥산 150 mL을 2차 용리액으로 이용한 알루미늄칼럼정제방법을 수행하였다. 이 방법에서는 1차 용리액에서 표준물질에 의한 실험시와는 다르게 PCB류 등과 같은 방해물질이 같이 검출되어 1~2염화 다이옥신 및 퓨란류 등을 분리 및 확인이 불가능하였다. 2차 용리액에서는 3~8염화물이 검출됨을 확인하였으나, 이 두 용리액의 혼합액의 분석에서는 PCB류 등의 방해물질에 의해 저 염화물들이 잘 분리되지 않았다. 비록 표준물질에서는 가능한 방법이 었지만 본 채취시료에의 적용이 불가능함을 확인하였다. 두 번째 방법으로는 100% 노말 헥산 150 mL 용리액을 이용한 단층실리카겔칼럼정제 후, 100% 노말 헥

산 100 mL을 1차 용리액으로, 50% 디클로로메탄 함유 노말 헥산 150 mL을 2차 용리액으로 이용한 알루미늄칼럼정제방법을 수행하였다. 이 방법에서는 1차 용리액에서는 PCB류 등과 같은 방해물질이 검출되고, 2차 용리액에서 1~8염화물이 모두 검출됨을 확인하였다. 이 방법에 의한 4~8염화물에 대한 회수율은 62~107%를 나타냈다. 세 번째 방법으로는 100% 노말 헥산 150 mL 용리액을 이용한 다층실리카겔칼럼정제 후, 100% 노말 헥산 100 mL을 1차 용리액으로, 50% 디클로로메탄 함유 노말 헥산 150 mL을 2차 용리액으로 이용한 알루미늄칼럼정제방법을 수행하였다. 이 방법에서는 1차 용리액에서 PCB류 등과 같은 방해물질이 검출되고, 2차 용리액에서 1~8염화물이 모두 검출됨을 확인하였다. 이 방법에 의한 4~8염화물에 대한 회수율은 73~105%를 나타냈다. 이는 방해물질들이 다양한 배출시설 시료에 있어서는 강극성, 착색물질 및 유기염소계 농약류 등의 제거를 주목적으로 하는 다층실리카겔칼럼정제보다는 질산은 층에 의해 황산처리 후 잔존되어 있을 황 함유물질 및 방향족 탄화수소물을 제거하고, 황산 층에 의해 황산처리 시 완전히 제거되지 않은 지질, 아민류 및 알레하이드 등과 같은 극성화합물을 다시 제거하고, 염기성층에 의해 페놀화합물, 산성물질 및 단백질물질 등을 제거할 수 있는 다층실리카겔칼럼정제가 시료의 방해물질제거에 더 효과적인 것으로 보인다. 1~3염화물의 회수율을 산출하기위해 초기에는 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TeCDD를 이용하였으나, 1~3염화물의 평

균 회수율이 15~97%로 회수율이 안정되지 않았다. 따라서 2염화물을 중심으로 회수율 산출을 위한 $^{13}\text{C}_{12}$ -2,7-DiCDD를 실린지용 표준물질로 추가하여 1~3염화물의 회수율을 산출한 결과 1~3염화물의 평균 회수율이 45~66%를 나타냈다. 그러므로 PCDDs/PCDFs 전 동질체 210종의 분리분석을 위한 전처리과정과 이때 사용된 내부표준물질을 Fig. 1에 나타냈다.

3.2. 기기분석실험

기기분석의 경우 1~8염화물을 한 번에 분석하기에는 1~2염화물 부분과 7~8염화물 부분의 감도차가 너무 커서 튜닝 (tuning) 및 검량 (calibration)이 용이하지 않았다. 또한 3~4염화물 사이에 피이크 (peak)들이 너무 많아 그룹화 (ionizing mode grouping)하는데 문제가 발생하여 1~3염화물과 4~8염화물로 나누어 2회 분석하였다. 1~3염화물은 1그룹으로, 4~8염화물은 4그룹으로 하여 분석하였으며, 기기분석조건은 Table 2와 같았다. 1~3염화물의 검량선 작성을 위한 표준물질은 각각의 물질들을 구입하여 Table 3과 같은 농도로 조제하였고, 농도는 4~8염화물의 분석을 위한 검량선 작성용 표준물질의 농도와 동일시하였다. 그러므로 본 연구에서는 Fig. 1과 같은 전처리방법에 의해 정제된 시료를 Table 2의 조건에 의해 분석된 각각의 염화물에 대한 이온 크로마토그램을 Fig. 2~Fig. 17에 나타내었다. 시료에 대한 이온 크로마토그램과 내부표준물질에 대한 이온 크로마토그램 사이에 검출된 이성체들

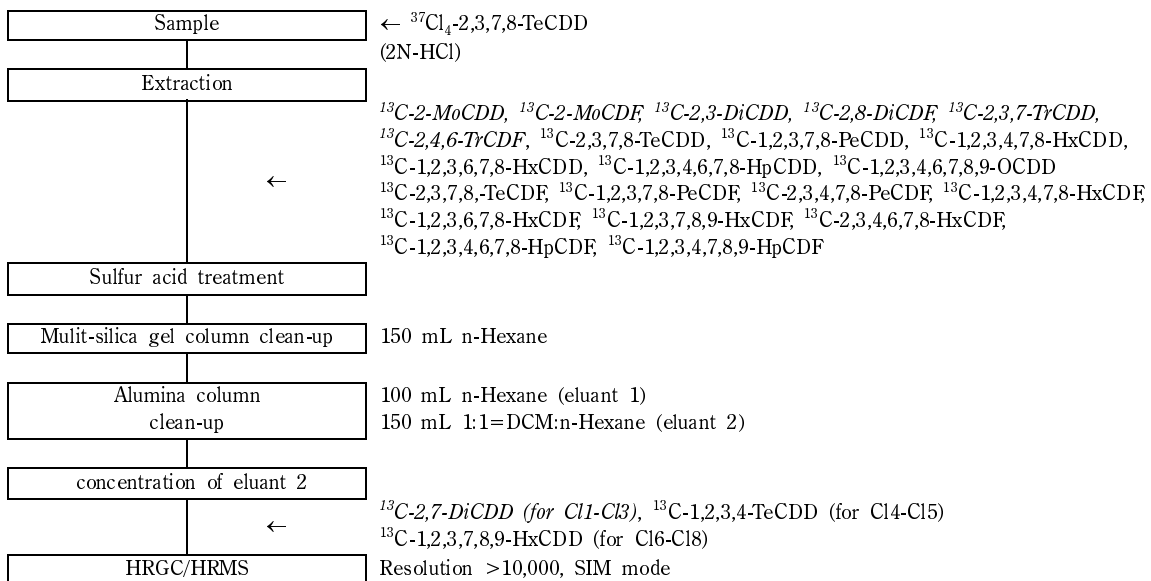


Fig. 1. Analysis process for 210 congeners of PCDDs/PCDFs.

Table 2. Analytical condition of HRGC/HRMS

	Items	Condition
HRGC	Analyzer Model	HP 6890
	Column	SP-2331 (60m * 0.32 mm * 0.20 μm)
	Oven Temp.	for Mono-Tri chlorinated compounds : 120(1 min)30/min2002/min260(1 min) for Tetra-Octa chlorinated compounds : 100(1 min)30/min2002/min265(19.5 min)
	Injection Temp.	265
	Injection Mode	Spiltless
	Carrier Gas	He (99.9999%)
	Flow Rate	1mL/min
HRMS	Analyzer Model	Jeol MS-700D
	Ionizing Mode	EI/SIM for Mono-Tri chlorinated compounds : 1 Group for Tetra-Octa chlorinated compounds : 4 Groups
	Chamber Temp.	265
	Interface Temp.	265
	Ionizing Energy	38 eV
	Accel Voltage	10 kV
	Ionizing Current	600 μA
	Mass calibration Material	PFK
	Multiplier Voltage	1.0 kV
	Emission Current	795-798 μA

을 염소치환위치에 따라 표시하였고, 그 물질의 머무름 시간을 나타내었다. 본 연구결과에서는 210종을 분석하기 위한 이온 크로마토그램에서 166개의 피이크들 (58

Table 3. Calibration standard for MoCDD/MoCDF-TrCDD /TrF (Unit : ng/mL)

	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
2-MoCDD	0.5	2	10	40	200
2-MoCDF	0.5	2	10	40	200
2,3-DiCDD	0.5	2	10	40	200
2,8-DiCDF	0.5	2	10	40	200
2,3,7-TrCDD	0.5	2	10	40	200
2,4,6-TrCDF	0.5	2	10	40	200
¹³ C-2-MoCDD	100	100	100	100	100
¹³ C-2-MoCDF	100	100	100	100	100
¹³ C-2,3-DiCDD	100	100	100	100	100
¹³ C-2,8-DiCDF	100	100	100	100	100
¹³ C-2,3,7-TrCDD	100	100	100	100	100
¹³ C-2,4,6-TrCDF	100	100	100	100	100

개의 PCDDs 피이크, 108개의 PCDFs 피이크)이 검출 되어 44개에 해당되는 동질체가 개별 분리되지 않고 2 개 혹은 3개, 4개의 물질들이 동시에 같이 검출됨을 알 수 있었다. 그러나 Ballschmitter 등¹³⁾이 제시한 자료와 비교해 보면, 각 동질체의 용출 순서는 유사하게 나타났으나, 분리된 동질체의 개수를 비교해보면, 동질체들 간의 개별분리능에 있어서는 본 연구결과가 더 양호한 것으로 나타났다.

4. 결 론

본 연구결과에 의해 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 배출가스 중의 PCDDs/PCDFs 210종 전 동질체의 분리분석을 위한 시료 정제과정에서는 단층실리카 겔칼럼정제보다는 다층실리카겔칼럼정제가 더 효과적인 것으로 판단된다.

(2) PCDDs/PCDFs 210종 전 동질체의 회수를 위해서는 알루미늄칼럼정제 시 사용되는 용리액이 주 영향을 미치는 것으로 판단되므로, 정제과정 전에 표준물질에 의한 분획실험을 수행하여 용리액의 조성 및 양을

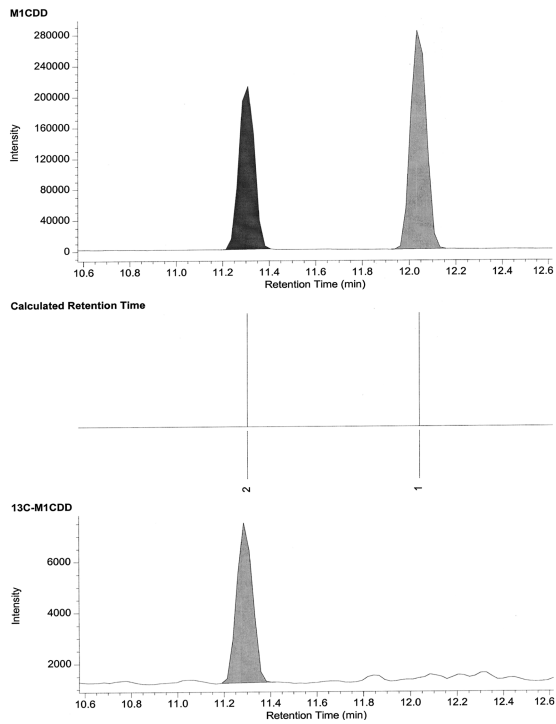


Fig. 2. Ion chromatograms of MoCDD by column SP-2331.

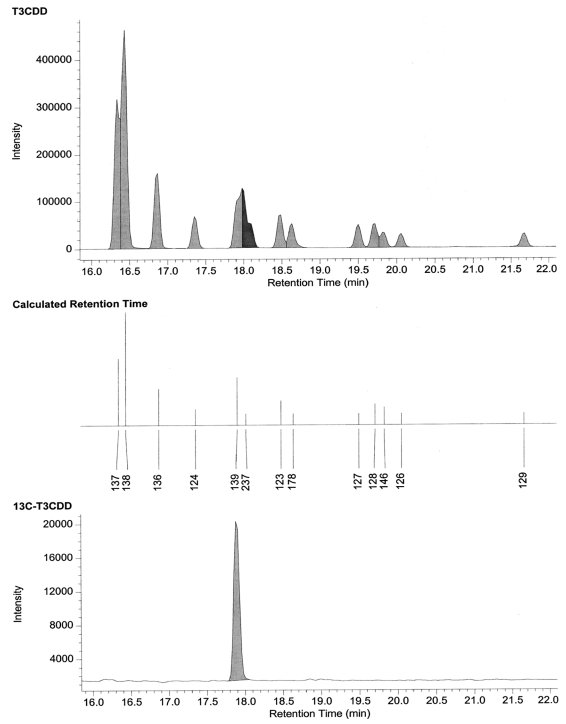


Fig. 4. Ion chromatograms of TrCDD by column SP-2331.

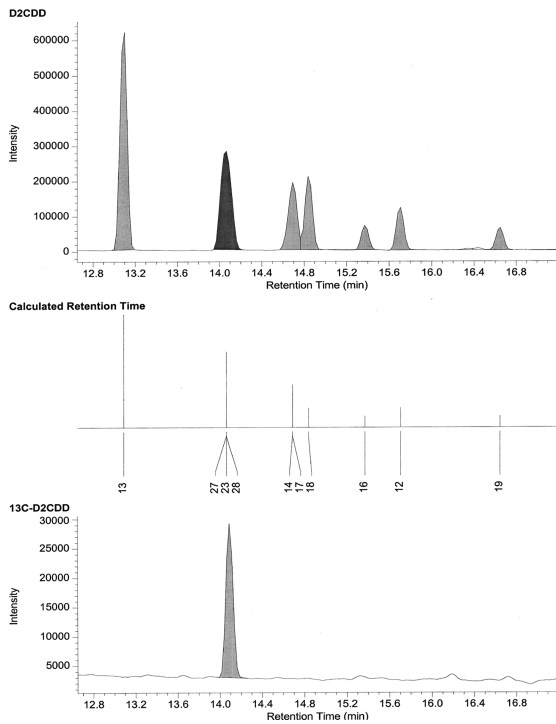


Fig. 3. Ion chromatograms of DiCDD by column SP-2331.

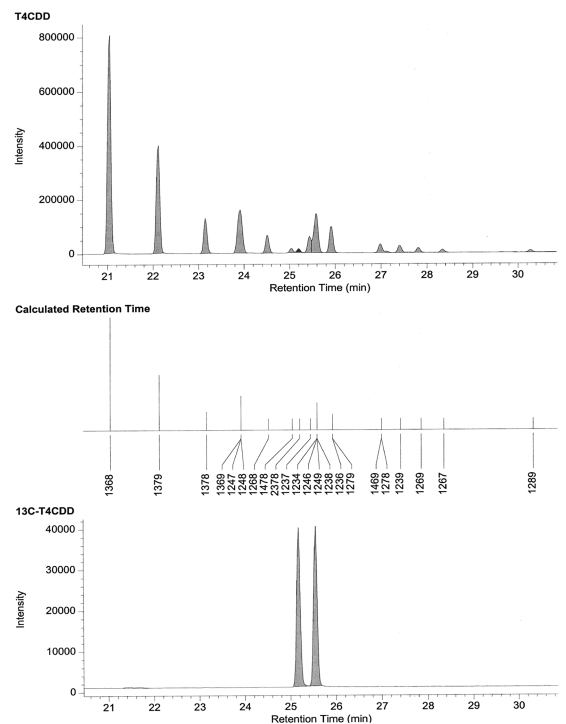


Fig. 5. Ion chromatograms of TeCDD by column SP-2331.

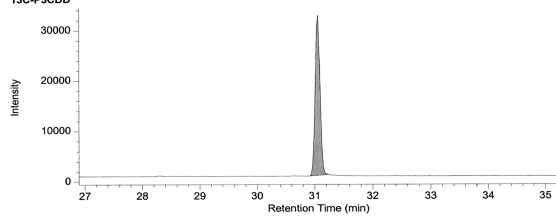
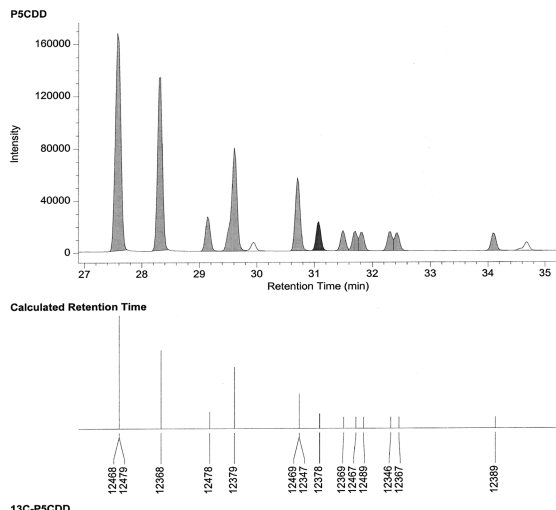


Fig. 6. Ion chromatograms of PeCDD by column SP-2331.

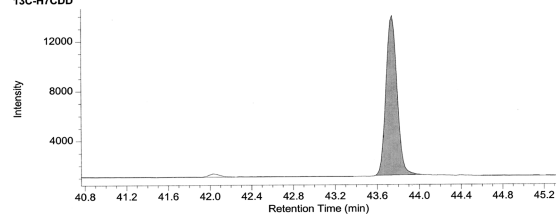
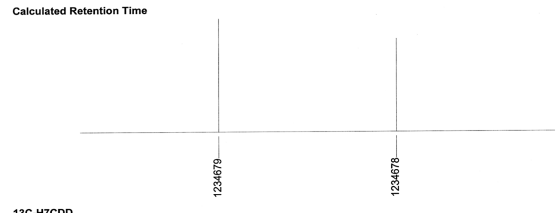
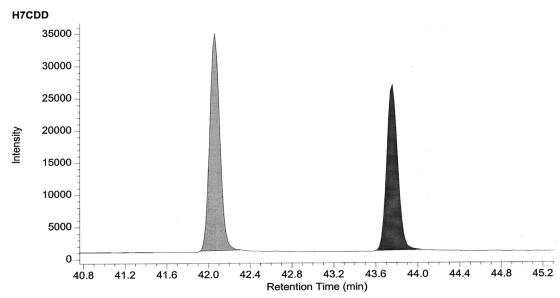


Fig. 8. Ion chromatograms of HpCDD by column SP-2331.

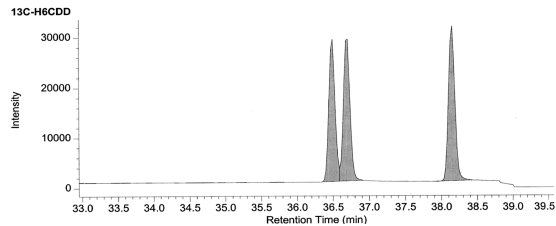
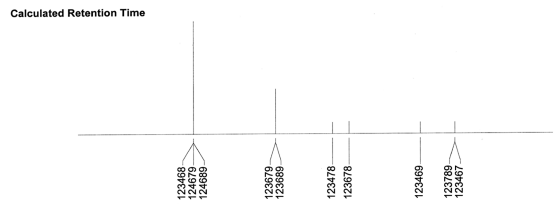
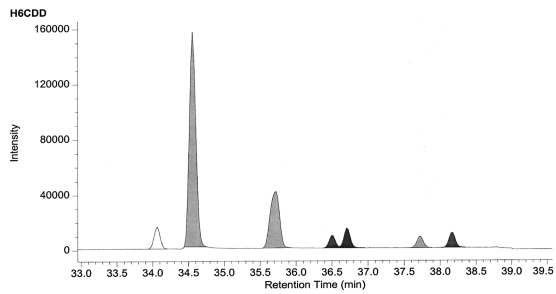


Fig. 7. Ion chromatograms of HxCDD by column SP-2331.

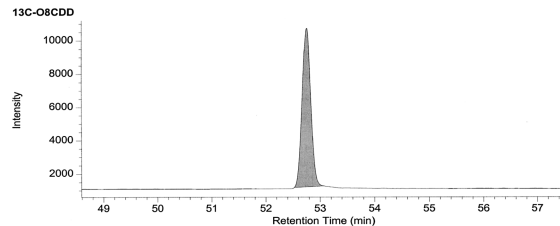
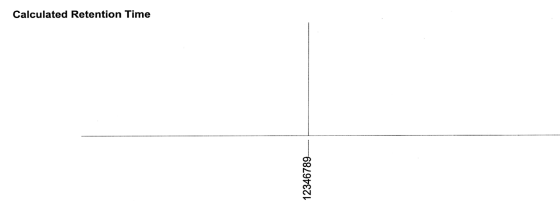
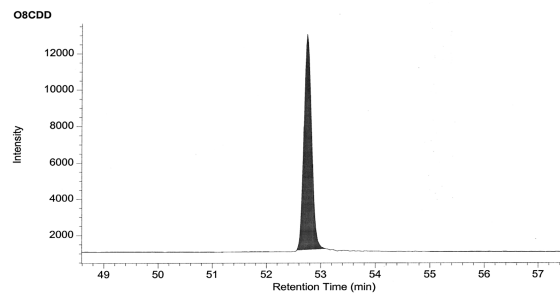


Fig. 9. Ion chromatograms of OCDD by column SP-2331.

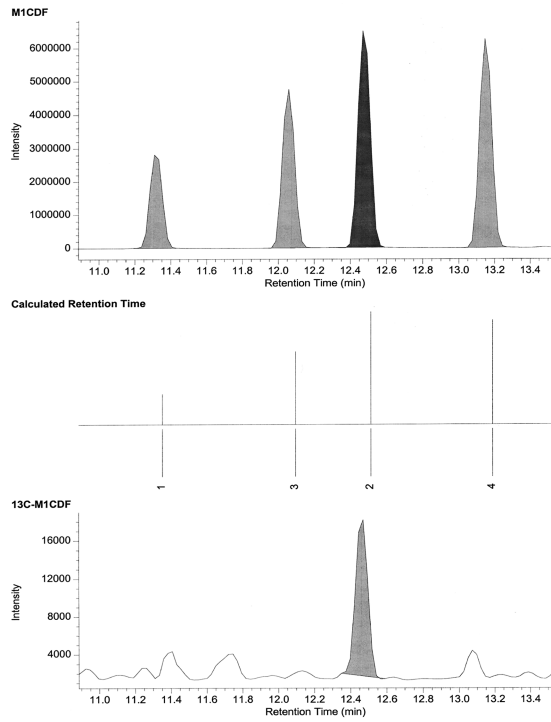


Fig. 10. Ion chromatograms of MoCDF by column SP-2331.

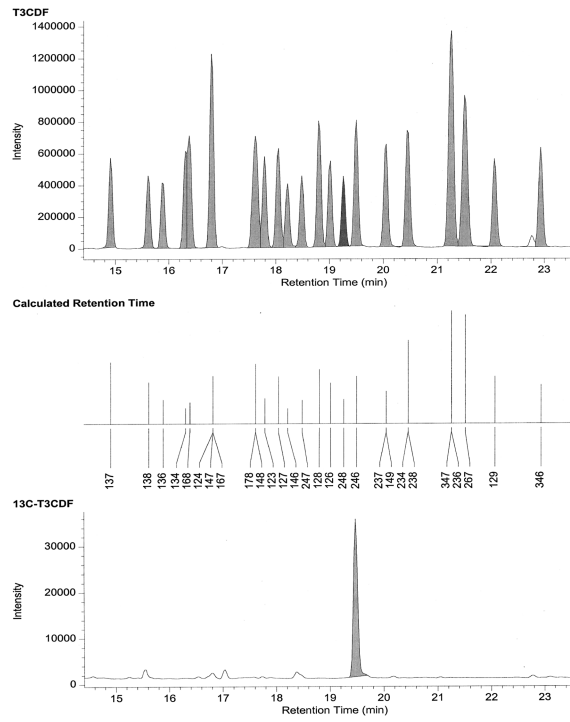


Fig. 12. Ion chromatograms of TrCDF by column SP-2331.

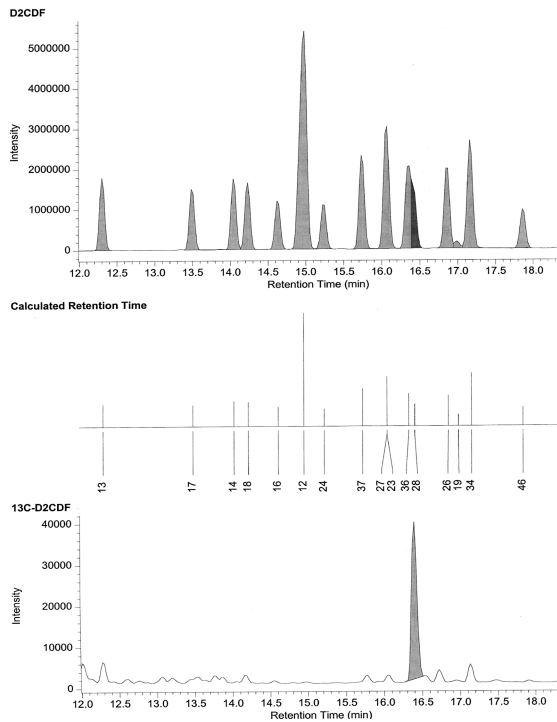


Fig. 11. Ion chromatograms of DiCDF by column SP-2331.

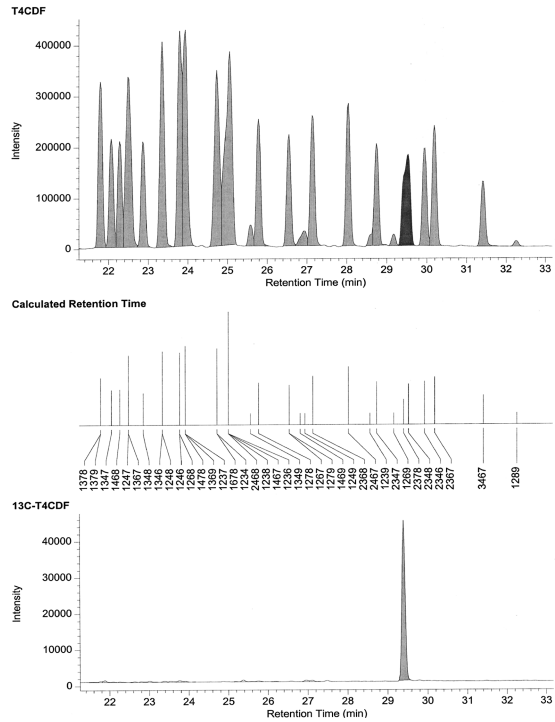


Fig. 13. Ion chromatograms of TeCDF by column SP-2331.

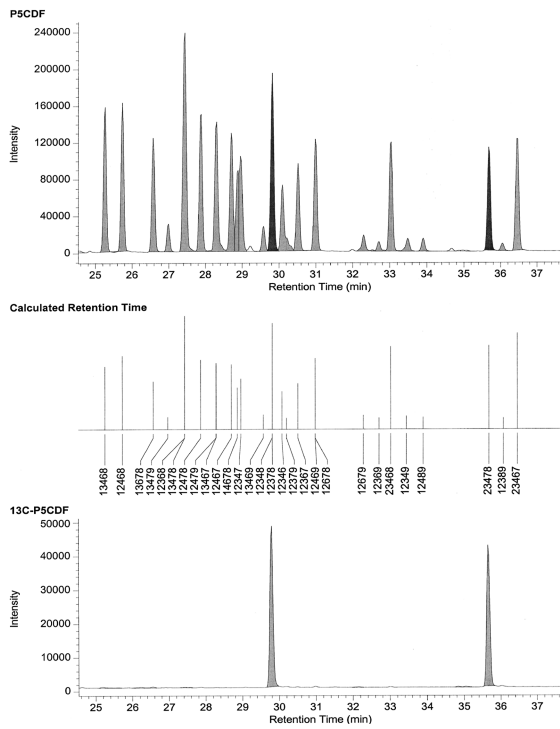


Fig. 14. Ion chromatograms of PeCDF by column SP-2331.

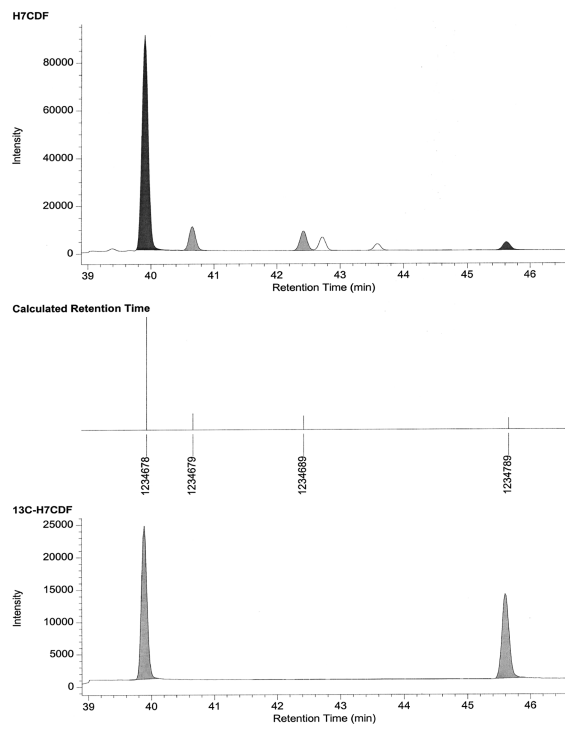


Fig. 16. Ion chromatograms of HpCDF by column SP-2331.

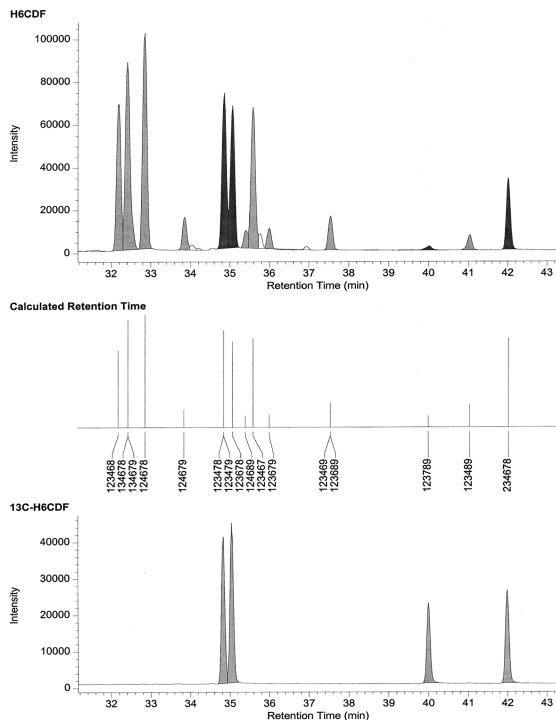


Fig. 15. Ion chromatograms of HxCDF by column SP-2331.

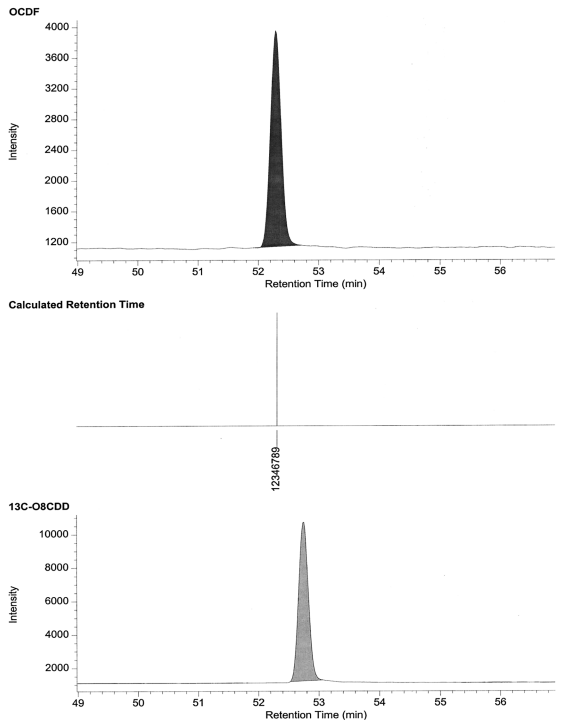


Fig. 17. Ion chromatograms of OCDF by column SP-2331.

검토한 후 정제과정을 수행하는 것이 바람직하다고 판단된다.

(3) 기기분석의 조건은 물질들의 특성차이에 의해 1~3염화물과 4~8염화물을 나누어 분석하는 것이 각각의 동질체 내 이성체를 분리하는데 효과적인 것으로 판단된다.

(4) 본 연구에서 사용한 강극성 칼럼 SP-2331 (Supelco, 60 m × 0.32 mm × 0.20 μm, 미국)에 의해서는 166개의 피이크들 (58개의 PCDDs 피이크, 108개의 PCDFs 피이크)이 검출되어 44종에 해당되는 동질체들이 2개 혹은 3개의 물질들과 동시에 검출되고 있음을 알 수 있었으므로, 단일 칼럼 및 단일 조건으로는 PCDDs/PCDFs 210종 전 동질체들의 개별 분리분석이 적합하지 않은 것으로 판단된다.

참고문헌

1. K. Olie, P. Vermeulen and O. Hutzinger, *Chemosphere*, **1997**, 6, 455-459.
2. W. H. Shaub and W. Tang, *Environmental Science & Technology*, **1983**, 17, 721-730.
3. R. D. Griffin, *Chemosphere*, **1986**, 15, 1987-1990.
4. L. C. Dickson and F. W. Karasek, *Journal Chromatography A*, **1987**, 389, 127-137.
5. B. J. Ross, K. P. Naikwadi and F. W. Karasek, *Chemosphere*, **1989**, 19, 291-298.
6. K. Jay and L. Stieglitz, *Chemosphere*, **1991**, 22, 277-282.
7. L. Stieglitz, H. Vogg, G. Zwick, J. Beck and H. Bautz, *Chemosphere*, **1991**, 23, 1255-1264.
8. H. Huang and A. Buekens, *Chemosphere*, **1995**, 31, 4099-4117.
9. R. Addink, W. C. M. Bakker and K. Oile, *Environmental Science & Technology*, **1995**, 29, 2055-2058.
10. E. Wikstrom and S. Marklund, *Environmental Science & Technology*, **2000**, 34, 604-609.
11. C. Rappe, *Environ. Sci. Technol.* **1984**, 18, 78A-98A.
12. J. J. Rany, H. B. S. Conacher, L. Pianopio, B. Lau, J. Hardy and Y. Masuda, *J. of Chromatography*, **1991**, 541, 131-183.
13. K. Ballschmiter and R. Bascher, **1996**, 135-246, "Dioxine", VCH Verlagsgesellschaft mbH, Germany.
14. S. Takatori, F. Minoru and N. Takeshi *Organohalogen Compound* **2001**.
15. S. C. Kim, "Doctoral Dissertation", **1999**, 59-63, Korea.
16. M. Blumenstock, R. Zimmermann, K. W. Schramm and A. Kettrup, *Chemosphere*, **2001**, 42, 507-518.
17. T. Oeberg, K. Neier-Etscheidt, H. O. Nordsieck and R. Zimmermann, *Organohalogen Compounds*, **2002**, 59, 37-44.
18. 환경부, **2005**, "대기오염공정시험법", 한국.
19. Japanese Industrial Standards Committee, **2003**, "JIS K0311", Japan.
20. Deutsches Institut fuer Normung e.V, **2003**, "DIN EU 1948", Germany.
21. United States Environmental Protection Agency, **1994**, "Method 1613", U.S.A.