

## 초임계추출법을 이용한 브롬계 난연제 화합물 환경성 평가 추출효율 분석 연구

오민경 · 윤상화 · 이영관\* · 한재성\*\* · 원성호\*\*\* · 남재도†

성균관대학교 고분자공학과, \*성균관대학교 화학공학과,

\*\*SGS Testing Korea, \*\*\*성균관대학교 마이크로전자패키징연구소

(2007년 7월 26일 접수, 2007년 12월 6일 채택)

## Quantitative Extraction Analysis of Brominated Flame Retardant Substances Using Supercritical-Fluid Method for Environmental Assessment

Min Kyung Oh, Sang Hwa Yoon, Youngkwan Lee\*, Jaesung Han\*\*, Sungho Won\*\*\*, and Jae-do Nam†

*Department of Polymer Science and Engineering, SAINT, Sungkyunkwan University,*

*300 Chunchun-Dong, Jangan-Gu, Suwon, Gyeonggi-Do 440-746, Korea*

*\*Department of Chemical Engineering, SAINT, Sungkyunkwan University,*

*300 Chunchun-Dong, Jangan-Gu, Suwon, Gyeonggi-Do 440-746, Korea*

*\*\*SGS Testing Korea Co., Ltd., 18-34,5FL, Hongryong Bldg.,*

*Sanbon-Dong, Gunpo, Gyeonggi-Do 435-040, Korea*

*\*\*\*Microelectronic Packaging R&D Center, Sungkyunkwan University,*

*300 Chunchun-Dong, Jangan-Gu, Suwon, Gyeonggi-Do 440-746, Korea*

*(Received July 26, 2007; Accepted December 6, 2007)*

**초록 :** 전기·전자재료 중 고분자에 포함된 브롬계 난연제의 분석에 있어 용출이 어려운 4가지 재질 PC(polycarbonate), PP(polypropylene), PET(poly(ethylene terephthalate)), PBT(poly(butylene terephthalate))에 대하여 추출방법 및 헥산/에세톤, THF, 톨루엔, THF/톨루엔에 대한 용매 특이성과 그 특성을 고찰하였다. 각 고분자에서의 deca-BDE(decabromo diphenyl ether)의 함량을 속슬렛, 초음파, 가속용매, 마이크로파, 초임계 유체 추출법을 사용하여 이들 방법의 효율을 정량분석 하였다. 초음파 추출은 낮은 고분자의 용해도 때문에 낮은 추출효율을 보여 사용한 고분자의 경우에 있어서 추출방법으로는 적합하지 않았으며, 나머지 3가지 방법에서는 톨루엔 사용시 약 80% 이상의 높은 추출효율을 보였다. 초임계 유체 추출은 고분자의 난연제 추출에 시도되지 않았던 방법이었으나, 본 실험에서 PP와 PC의 추출에서는 100%에 가까운 매우 높은 추출효율을 보였다.

**Abstract :** For the evaluation of brominated flame retardants included in polymeric electronic devices, we investigated the extraction methods and solvent systems for four different types of polymers of PC (polycarbonate), PP (polypropylene), PET (poly(ethylene terephthalate)) and PBT (poly(butylene terephthalate)) using different solvent systems of hexane/acetone, THF, toluene, and THF/toluene. In order to compare the extraction efficiency of different methods and solvent systems, the deca-BDE (decabromo diphenyl ether) flame retardant was included in PC, PP, PET and PBT systems and subsequently extracted by soxhlet, ultrasonic, accelerated solvent, microwave and supercritical fluid extraction methods. The amount of the extracted flame retardant was monitored to evaluate the extraction efficiency. The ultrasonic extraction method was found not to be acceptable as an extraction method for the polymer systems mainly due to a low solvation efficiency of the organic solvents. Soxhlet, accelerated solvent and microwave extraction methods exhibited over 80% of extraction efficiency for toluene. The supercritical fluid extraction method, which has been used as an extraction method for flame retardants in polymers, showed the extraction efficiencies of ca. 100% for PC and PP in the optimal extraction conditions of 60 °C and 120 bar.

**Keywords :** flame retarded polymers, soxhlet extraction, microwave extraction, supercritical fluid extraction, extraction efficiency.

## 서 론

대부분의 전기전자제품에는 연소 방지를 위한 난연제가 포함되어

있다. 브롬은 그 고분자의 기본 물성에 거의 영향을 미치지 않는 가장 효과적인 난연 화합물로서 상업적으로 자주 사용되고 있다.<sup>1</sup> 브롬화 난연제 중 polybrominated biphenyls(PBBs),<sup>2-5</sup> polybrominated diphenyl ethers(PBDEs)<sup>6-8</sup> 및 hexabromocyclododecane(HBCD)와<sup>7,9-11</sup> 같은 난연제는 플라스틱 또는 섬유에 혼합되는 형태

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jdnam@skku.edu

로 첨가되기 때문에 화학적으로 결합하지 않아 생산품으로부터 환경으로 누출될 수 있다. Tetrabromobisphenol A (TBBPA)와 같은 난연제들은 반응성이 있어 물질과 화학적으로 결합하나 반응성 난연제 중에서도 몇 종류는 중합되지 않아 생산품에서 누출될 수 있다.<sup>11</sup> 이와 같은 브롬화 난연제는 산, 염기, 열과 빛 그리고 산화제나 환원제에 대한 저항성이 아주 크며 대기 속으로 유입되었을 때 잘 분해되지 않은 화합물인 것으로 보고되고 있다.<sup>12</sup>

이처럼 화학 물질의 연소 과정을 다양하게 차단하거나 지연시켜 연소를 방지할 목적으로 사용되고 있는 다양한 종류의 난연제 중 브롬화 난연제는 환경 위해성이나 다이옥신 등의 생성 원인 물질로 최근 많은 관심을 보이고 있다. 최근 전기 전자제품의 수명주기(life-cycle) 축소를 전기전자제품의 폐기물 처리지침(Waste Electrical and Electronic Equipment, WEEE)이나 전기전자제품에 대한 특정 유해물질 사용제한지침(Restriction of Hazardous Substances, RoHS) 등 유럽 지침이 발표되고 규제가 강화되고 있다. 특히 RoHS의 경우 2006년 7월 1일부터 유럽 공동체 회원국에 대하여 규제가 시작되었고, 여기에 사용 제한 유해 물질 중 2 종류의 브롬계 난연제 PBBs와 PBDEs가 포함되어 있다.<sup>13</sup> 이에 브롬화 난연제(PBBs/PBDEs)의 사용이나 추출, 분석에 대한 관심이 높아졌으나, 브롬화 치환체에 따라 많은 유사화합물이 존재하기 때문에 이들 물질의 정확한 분석을 위한 시험방법이 아직 명확하게 제시되어 있지 못하고 있다. 순수한 PCBs, PBDEs 분석에 적용하고 있는 환경시료에 관련된 분석법은 현실적으로 전기전자제품에 적용하기에 어려운 점이 많다.

따라서 본 연구에서는 전기전자제품에 사용되는 PBBs, PBDEs 중 가장 널리 사용되고 있으나 매질에서의 추출이 어려운 deca-BDE를<sup>7,14,15</sup> 사용하여 추출용매 및 방법의 특성과 유효성을 연구하고자 하였다. 일반적인 추출용매에 잘 녹는 재질의 시료는 용매에 대한 선택 특이성이 크지 않기 때문에 용매의 선택에 따른 추출효율의 차이가 크지 않지만 추출용매에 잘 녹지 않는 PC(polycarbonate), PP(polypropylene), PET(poly(ethylene terephthalate)), PBT(poly(butylene terephthalate))이 매질로 사용되는 경우에는 용제의 추출효율의 차이가 매우 크고 중요하기 때문에, 본 연구에서는 용해도가 낮은 매질에 따른 추출용매와 추출방법의 연구를 수행하였다.

## 실 험

**실험재료.** 실험에 사용되는 난연제는 deca-BDE(98%, Aldrich)를 사용하였고, 사용된 모든 용매는 Aldrich사의 HPLC-grade를 사용하였다. 펠릿 또는 분말 형태의 플라스틱 원재료(PC, PP, PET, PBT)는 제일모직에서 공급 받아서 사용하였다.

**표준물질(Reference Material, RM) 제조.** 제조하고자 하는 농도로 분말 형태의 7.0 wt% deca-BDE(decabromo diphenyl ether)와 구입한 플라스틱 원재료를 Haake-mixer(MC1K, Rheomix, Germany)를 이용하여 200 °C 온도에서 혼합하였다. 혼합 후 혼합체를 혼합기에서 분리 제거한 후 판 모양으로 성형하였다. 각 재질별로 한 batch당 30 g 이상씩 제조하였다. 제조한 표준물질은 FT-IR(Thermo, Avatar370 DTGS)을 사용하여 재질별 특성 피크를 확인하였다. Deca-BDE가 첨가된 표준물질의 균질도를 측정하기 위하여 비파괴 분석법인 ED-XRF(Seiko, SEA 2210A, USA)를 이

용하였으며 제조한 4종류의 표준물질에서 무작위 채취하여 7 회씩 반복 측정하였다.

**브롬화 난연제 추출방법.** 각 재질별 추출 특성을 알아보기 위하여 5가지의 추출방법을 이용하여 그 특성을 고찰하였다. 추출용매로는 헥산/아세톤(H/A=1/1), THF(tetrahydrofuran), 톨루엔(T/THF=1/1), 톨루엔(T)을 사용하였다.

**속슬렛 추출(S Soxhlet Extraction) :** 재질별 시료 0.2 g을 원통형 거름종이에 넣고 속슬렛 장치(Chosun instrument, Korea)의 사이폰에 위치시킨 후, 각각의 추출용매를 90 mL씩 원형 플라스크에 넣고 맨틀을 가열하여 16시간(4~5 cycle/h) 동안 추출하였다. 추출 후 얻은 추출액은 최종 부피가 20 mL 정도가 되도록 농축기(rotary vacuum evaporator, Eyela, USA)를 사용하여 농축하였다. 톨루엔을 이용한 추출의 경우, 추출시간에 따른 재질별 추출조건을 비교하기 위하여 추출시간을 24시간(8~9 cycle/h)으로 연장하였다.

**초음파 용매 추출법(Ultrasonic Solvent Extraction) :** 시료 0.2 g을 20 mL의 추출용매와 함께 시험관에 넣고, 초음파 세척기(power sonic 410, Washin, Korea, 400 W)로 50 °C에서 3시간 동안 추출하였다. 모든 재질과 추출용매에 대하여 위와 같은 조건으로 추출하였으나 톨루엔의 경우, 추출조건을 비교하기 위하여 추출시간을 4시간 30분으로, 온도를 70 °C로 하여 실험하였다.

**가속용매 추출법(Accelerated Solvent Extraction, ASE) :** 시료 0.2 g을 ASE(Soxthem, Gergardt, Germany) 장치의 원통형 거름종이에 넣은 후 각 추출용매의 끓는점을 참고하여 추출온도를 정하고 일정량의 추출용매가 순환하도록 1시간 동안 가열하였다. 추출 후 얻은 추출액은 최종 부피가 20 mL 정도가 되도록 농축기를 사용하여 농축하였다.

**마이크로파 추출법(Microwave Extraction) :** 시료 0.2 g을 마이크로파 추출 장치(Multiwave 3000, Anton paar, USA)의 테플론 용기에 넣고 각각의 추출용매에 대해 110 °C의 온도에서 10분, 20분간 마이크로파를 조사하여 실험하였다. 추출 후 얻은 추출액은 최종 부피가 20 mL 정도가 되도록 농축기를 사용하여 농축하였다.

**초임계 유체 추출(Supercritical Fluid Extraction) :** 초임계 유체 추출 실험을 위해 일신 오토클레이브사의 Supercritical Fluid Systems을 개조하여 사용하였고 추출용매로는 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)를 사용하였다. 오토클레이브 안에 각 재질별 시료 0.2 g과 개질제로 톨루엔 20 mL를 넣고 온도 60 °C, 압력 120 bar까지 서서히 올렸다. 이 상태에서 1시간 동안 200 rpm으로 교반하였다. 추출 후 온도 25 °C, 압력은 대기압까지 4 시간 동안 천천히 내려주었다. CO<sub>2</sub> 배출관을 톨루엔 300 mL에 담귀 기화되며 CO<sub>2</sub>에 존재할 수 있는 추출성분을 톨루엔에 포집시키고 반응기에 남아 있는 추출액과 합쳐 추출액의 최종 부피를 20 mL로 맞춰 주었다. 추출특성을 알아보기 위하여, 같은 방법으로 온도 80 °C, 압력 150 bar로 추출조건을 변화시켜 실험하였다.

**추출된 브롬화 난연제 분석.**

**GC/MS(Gas chromatography/Mass Spectrometer) 분석 :** GC/MS에 의한 deca-BDE 분석은, GC로 추출용액으로부터 존재하는 성분을 분리하여 그 중 deca-BDE의 분리 시간을 설정하고, 질량분석기로 검출, 확인 및 정량하는 과정으로 이루어진다. 실험에 사용한 GC/MS는 Perkin-Elmer사의 Clarus 500으로 고질량 보정(high

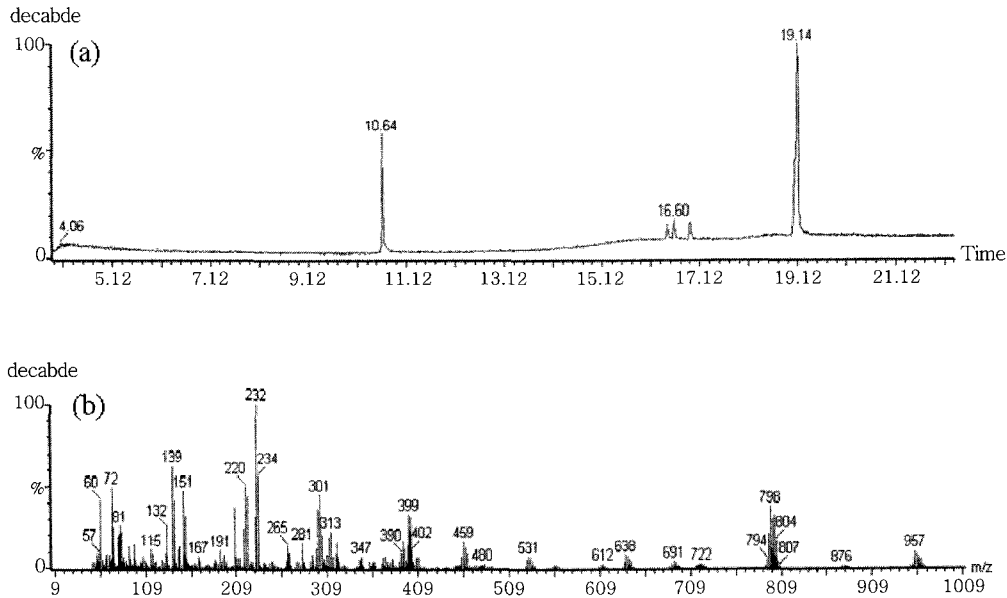


Figure 1. GC/MS Chromatogram(a) and mass spectrum(b) of the deca-BDE standard.

mass calibration)을 하여 사용하였다. GC 분리관은 PE-5HT (15 m×250 μm×0.1 μm)를 이용하였다.

사용하는 GC의 deca-BDE에 대한 RT(retention time)를 구하기 위해 deca-BDE 표준용액을 이용하여 GC spectrum을 얻었다. Deca-BDE 표준용액에 대한 GC 스펙트럼이 Figure 1(a)에 나타난다. 19.14의 RT 피크에서 질량 스펙트럼을 통해 이 피크가 deca-BDE에 대한 것임을 확인할 수 있다. Deca-BDE 표준 용액의 RT 피크에 대한 질량 스펙트럼이 Figure 1(b)에 나타난다.

#### 1) 검정곡선 작성

Deca-BDE에 대한 정량을 위하여 5개의 서로 다른 농도(5, 10, 25, 50, 100 μg/mL)의 표준용액을 사용하여 검정 곡선을 작성하였다. 이때 시료준비와 분석과정에서 일어나는 불확정성을 보정하기 위해 정제용 내부표준물질을 사용하였다. 일반적으로, 내부표준물질은 분석물질의 조각(fragment)과 화학적으로 유사한 성질을 가지면서, 표준시료와 겹치지 않은 위치에서 확인되며 상당히 센 이온 피크를 가지는 동족체를 사용하였다.

본 연구에서는 정제용 내부표준물질로 염소계 난연제인 mirex를 사용하였다. 정량은 일정량의 내부표준물질을 시료와 표준용액에 각각 첨가하여 구한 정제용 내부표준물질의 피크 세기에 대한 분석 화학종의 피크 세기의 비를 이용한 감도계수법(response factor, RF)을 이용하였다.

$$RF = \frac{A_s \times C_s}{A_{is} \times C_{is}}$$

이 때  $A_s$ 는 표준 물질 측정이온의 피크 면적,  $A_{is}$ 는 정제용 내부표준물질 측정이온의 피크 면적,  $C_s$ 는 검량선 표준용액 중의 정제용 내부표준물질의 양 그리고  $C_{is}$ 는 검량선 표준용액 중의 표준물질의 양을 각각 나타낸다.

#### 2) 정량분석

검정곡선과 시료로부터 구한 측정이온의 피크의 면적으로 deca-BDE의 검출량을 구하였다. 검출량은 다음 식으로 계산한다.

$$\text{검출량 (mg/L)} = \frac{A_s \times C_s}{A_{is} \times RF}$$

이 때  $A_s$ 는 분석대상물질 측정이온의 피크 면적,  $A_{is}$ 는 정제용 내부표준물질 측정이온의 피크 면적,  $C_s$ 는 시료에 첨가한 정제용 내부표준물질의 양 그리고 RF는 감도계수이다. 위의 식에서 구한 검출량과 검정곡선으로부터 제조한 표준물질 중에 포함된 deca-BDE의 최종농도를 다음 식으로 계산한다.

$$\text{Deca-BDE의 최종농도 (mg/L)} = \frac{\text{검출량} \times 20 \text{ mL}}{\text{추출시료의 무게}}$$

각 추출용매 및 추출방법에 대한 효율은 표준물질의 이론값에 대한 측정값의 절대값으로 판단하였다. 이렇게 측정된 deca-BDE의 최종농도로 추출효율을 계산하였다. 계산된 브롬계 난연제의 추출효율을 Table 1에 나타내었다.

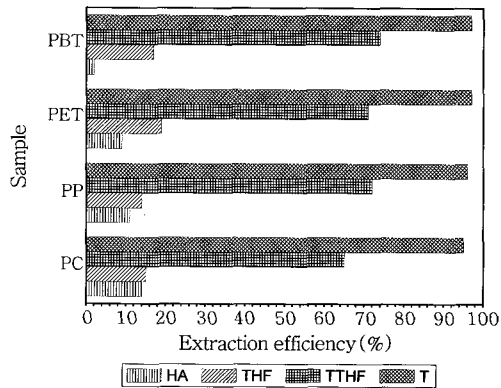
## 결과 및 토론

**추출방법별 추출효율 비교.** Figure 2은 속슬렛 추출을 사용하여 측정된 추출용매별, 재질별 추출효율을 나타내었다. 속슬렛 추출장치 용매별 추출률을 살펴 볼 때, 추출률이 95% 이상으로 톨루엔 용매가 가장 우수하였으며, TTHF(toluene:tetrahydrofuran(1:1))는 65~74%의 추출률을 보였고, THF와 H/A는 각각 14~19, 2~9%로 낮은 추출률을 보였다. 또한 각 재료별 추출효율은 비슷한 거동을 보

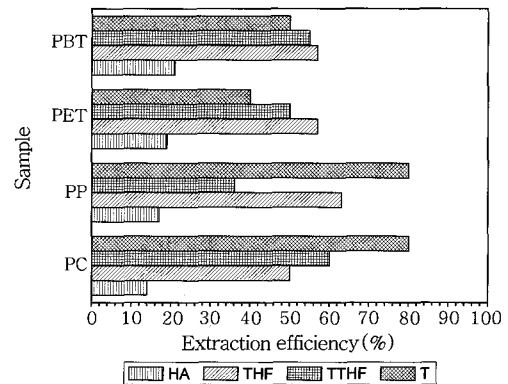
**Table 1. Extraction Efficiencies of Bromine Obtained by Using Various Extraction Methods**

Sample	Solvent	Extraction efficiency of bromine (%)				
		Soxhlet extraction	Ultrasonic extraction	Accelerated solvent extraction	Microwave extraction	Supercritical fluid extraction <sup>a</sup>
PC	Toluene	95	80	100	100	
	Toluene + THF(1 : 1)	65	60	70	71	100
	THF	14	50	10	50	
	Hexane + Acetone(1 : 1)	7	14	7	17	
PP	Toluene	96	80	97	86	
	Toluene + THF(1 : 1)	72	36	78	64	100
	THF	14	63	11	50	
	Hexane + Acetone(1 : 1)	11	17	6	17	
PET	Toluene	97	40	86	86	
	Toluene + THF(1 : 1)	71	50	57	85	71
	THF	19	57	11	54	
	Hexane + Acetone(1 : 1)	9	19	5	27	
PBT	Toluene	97	50	100	84	
	Toluene + THF(1 : 1)	74	55	67	94	71
	THF	17	57	11	50	
	Hexane + Acetone(1 : 1)	2	21	4	20	

<sup>a</sup>60 °C, 120 bar.



**Figure 2.** Extraction efficiencies obtained for various solvents measured by the Soxhlet extraction method.



**Figure 3.** Extraction efficiencies obtained for various solvents measured by ultrasonic extraction method.

였다.

초음파 용매 추출법의 경우 PC와 PP를 표준물질로 사용하였을 경우, 톨루엔이 용매일 경우는 약 80%로 속슬렛 추출보다 추출효율이 낮았다. 또한 PET와 PBT의 추출에서는 톨루엔에서의 추출효율은 50% 이하로 낮았으나 THF에서의 추출효율은 57%로 톨루엔에서 보다 높은 추출효율을 보였다(Figure 3). Ultrasonic extraction의 경우에는 재질의 단위 분자량, 가교도 등에 따른 팽윤특성의 변화와 난연제인 deca-BDE의 THF에 대한 비교적 높은 용해도 특성이 복합적으로 작용하여 THF에 대한 추출 특성이 향상된 것으로 판단된다.

가속용매 추출장치는 일반적으로 용매 추출에 사용하는 속슬렛 장치와 기본 원리는 동일하나, 속슬렛의 단점인 추출시간을 단축시키기 위해 추출주기를 증가시킨 것이다. 따라서 추출특성을 살펴보면, 추출효과가 속슬렛 추출장치와 거의 동일한 경향을 보여준다. 단, 추출효율은 속슬렛 추출법에 비하여 조금씩 높았다(Figure 4).

마이크로파 추출장치를 사용한 난연제 추출은 H/A는 약 15%, THF는 약 50%, T/THF와 톨루엔은 80% 이상의 추출효율을 보였다(Figure 5). 이 방법에서는 톨루엔을 사용하였을 때 다른 방법에 비하여 효율이 감소하였으나 나머지 용매들에서의 추출효율이 크게 증가한 것을 관찰할 수 있다. 이는 침투 효율이 낮은 용매에 있어서 microwave 장치의 가압 하에서 용매의 침투율이 상승하여 난연제의 추출효율을 증가시킨 것으로 판단된다.

Figure 6에 초임계 유체를 사용한 추출의 온도 압력 조건별 추출 효율을 나타내었다. 초임계 유체를 사용한 추출은 60, 80 °C, 120, 150 bar의 조건을 조합하여 수행하였는데, 결과에서 볼 수 있는 바와 같이, 60 °C, 120 bar의 상태에서의 추출효율이 가장 높았다. 이 조건보다 높은 압력, 온도 조건에서 더 많은 추출이 이루어 지지 않은 점은 추출을 위한 임계 유체의 최적 조건이 존재한다는 것을 시사한다. PP의 경우 3가지의 다른 온도, 압력 조건에서 모두 100%의

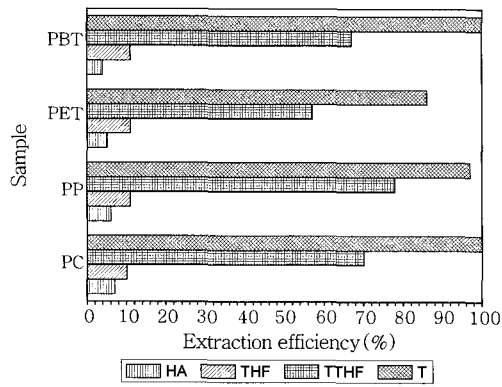


Figure 4. Extraction efficiencies obtained for various solvents measured by accelerated solvent extraction method.

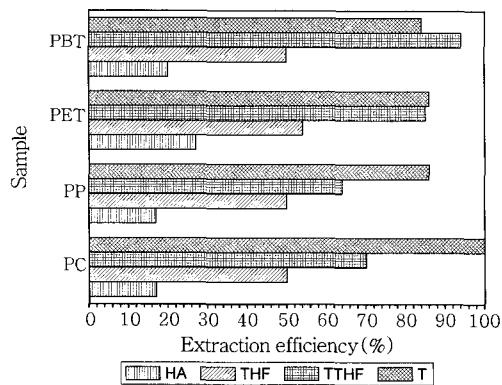


Figure 5. Extraction efficiencies obtained for various solvents measured by microwave extraction method.

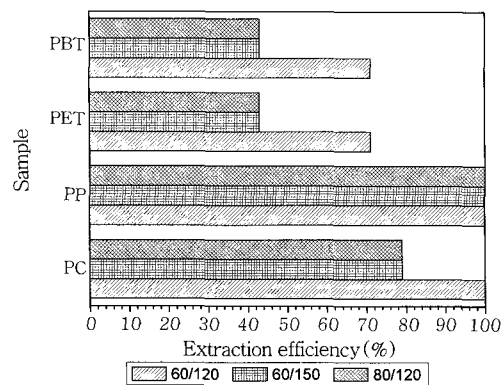


Figure 6. Extraction efficiencies obtained for various solvents measured by supercritical fluid extraction method.

추출효율을 보여줬으며, PC의 경우 60 °C, 120 bar에서 100%의 높은 추출효율을 보였다. PET와 PBT의 추출효율은 약 70%로 PP와 PC의 추출효율보다는 다소 낮지만 높은 효율을 보여줬다. 초임계 유체 추출은 기존의 난연제 추출에 응용하던 추출방법보다 상대적으로 우수한 회수율을 보인다.

### 결론

전기전자재료 중 고분자에 포함된 PBBs/PBDEs 분석에 있어 용

출이 어려운 4가지 재질(PC, PP, PET, PBT)에 대하여 추출방법 및 용매 특이성을 실험하고 그 특성을 고찰하였다. 일반적인 추출용매에 잘 녹는 재질의 시료는 용매에 대한 선택 특이성이 크지 않기 때문에 용매의 선택에 따른 추출효율의 차이가 크지 않다. 그러나 추출용매에 잘 녹지 않는 재질의 경우, 본 연구에서는 톨루엔에 의한 추출이 가장 효율적이었다. 이와 같은 결과는 톨루엔에 의한 deca-BDE의 용해도가 가장 큰 변수로 작용한 것으로 판단된다.

재질별로 추출방법과 용매를 달리 선택함에 따라 추출효율의 차이가 크게 나타났다. 일반적으로 추출에 사용하는 THF 및 톨루엔은 대체로 높은 회수율을 보이는데, 이는 용매와 용질 각각의 용해도 상수의 비슷한 정도에 따라 재질의 용해되는 정도가 다르기 때문이다. 헥산/아세톤(1 : 1) 혼합용액은 비극성과 극성의 혼합용매로 여러 재료에 있어 추출용매로 많이 사용되어 왔으나, 본 실험에서 사용한 고분자 재질 시료에 적용했을 때 낮은 회수율을 보인다.

추출방법에 있어 초음파 추출은 매우 낮은 회수율을 보여 고분자 재질에 대한 추출방법으로 사용하는 것이 적합하지 않을 것으로 판단되며, 추출에 일반적으로 많이 사용되는 속슬렛 추출, 기속용매 추출, 마이크로파 추출 등은 좋은 회수율을 나타내므로 추출방법으로 적합하게 사용 될 수 있을 것으로 판단된다.

전기전자제품에 포함된 브롬계 난연제의 분석에 있어 추출방법으로 시도되지 않았던 초임계 유체 추출을 본 실험에서 도입하여 PC, PP 재질에 대하여 100% 이상의 회수율을 얻었다. 60 °C, 120 bar의 조건이 추출 최적 조건임을 확인하였다. 앞으로 더 많은 연구가 이루어진다면 초임계 유체 추출방법이 고분자 전자재료의 유기 성분 분석을 위한 추출방법으로 널리 응용 될 수 있을 것으로 보여진다.

감사의 글 : 본 연구는 학술진흥재단 중점연구소 사업의 지원으로 수행되었습니다(KRF-2004-005-D00063).

### 참고 문헌

1. Organisation for Economic Co-operation and Development, Report on Incineration of Products Containing Brominated Flame Retardants, Paris, p 3 (1998).
2. U. A. Brinkman and A. de Kok, "Production, properties usage", in *Halogenated Biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxins and related products*, R. D. Kimbrough, Editor, Elsevier/North-Holland Biomedical Press, Amsterdam/Oxford, New York, 1980.
3. I. Pimerrantz, J. Burke, D. Firestone, and J. McKinney, *Environmental Health Perspectives*, **24**, 133 (1978).
4. S. Safe, *CRC Crit. Rev. Toxicol.*, **13**, 319 (1984).
5. R. A. Prince and W. Meyer, *Microbiele afbraak van xenobiotica. Ecotoxicology*, University of Groningen, Groningen, p 890170 (1978).
6. *IPCS, Environmental Health Criteria 162: Brominated Diphenyl Ethers*, World Health Organisation, Geneva (1994).
7. C. A. de Wit, *Chemosphere*, **46**, 583 (2002).
8. T. A. McDonald, *Chemosphere*, **46**, 745 (2002).
9. S. Kemmlin, D. Herzke, and R. J. Law, *Environ. Int.*, **29**,

- 781 (2003).
10. R. J. Law, M. Kohler, N. V. Heeb, A. C. Gerecke, P. Schmid, S. Voorspoels, A. Covaci, G. Becher, K. Janak, and C. Thomsen, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 1 (2006).
  11. *IPCS, Environmental Health Criteria 192: Flame Retardants*, World Health Organisation, Geneva, 1997.
  12. *Swedish EPA, Brominated Flame Retardants*, Report 5065, Stockholm, 2000.
  13. *Commission of the European Communities*, Proposal for a Directive of the European Parliament and the Council on Waste Electrical and Electronic Equipment and on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment, Brussels, p 6 (2000).
  14. K. Nylund, L. Asplund, B. Jakobsson, P. Jonsson, K. Litzén, and U. Sellström, *Chemosphere*, **24**, 1721 (1992).
  15. J. de Boer, P. G. Wester, H. J. C. Klamer, W. E. Lewis, and J. P. Boon, *Nature*, **394**, 28 (1998).