

Ultraviolet-A (UV-A) 조사에 의한 Tetrabromobisphenol A (TBBPA)의 광분해 반응 특성 Photodecomposition Characteristics of Tetrabromobisphenol A (TBBPA) by Ultraviolet (UV-A) Irradiation

장석원 · 한상국[†]

Seok-won Jang · Sang-kuk Han[†]

목포해양대학교 환경·생명공학과
Department of Environmental Engineering and Biotechnology,
Mokpo National Maritime University

(2012년 10월 9일 접수, 2013년 2월 13일 채택)

Abstract : Of all the brominated flame retardants (BFRs), TBBPA has the largest production volume (50% of the BFRs in current use). It is interest to investigate how they may degrade, because of it can pose an environmental hazard. By using UV-A ($\lambda = 352$ nm), we have found that the UV-A irradiation increased the photodecomposition reaction rate of TBBPA in an intensity-dependent manner. We also observed 2,6-dibromo-p-benzosemiquinone radical ($a_{2H} = 2.36$ G, $g = 2.0056$) generated from TBBPA by reaction with singlet oxygen (1O_2). On the other hand, when an aqueous preparation of HA was irradiated in the presence of TBBPA, the typical spectrum of semiquinone radical was detected by electron spin resonance (ESR). And then, we have found that the photodecomposition rate of TBBPA is decreased in depend on HA concentration. Radical formation and the reactive rate of TBBPA were inhibited by sodium azide used as a singlet oxygen quencher. Therefore we report that a similar 1O_2 -induced oxidation can be initiate in aqueous solutions of TBBPA dissolved in humic acid (HA) by the UV-A irradiation ($\lambda = 352$ nm). From these results, we suggest that the reaction rate of HA with 1O_2 is faster than that of TBBPA with 1O_2 .

Key Words : TBBPA, UV-A, Electronic Spin Resonance (ESR), Photodecomposition, Singlet Oxygen

요약 : 모든 브롬화난연제 중 가장 많이 사용되고 있는 것은 TBBPA이다(상용화되고 있는 브롬화난연제물질 중 50%를 차지). TBBPA는 환경 중에서 유해하기 때문에 환경 중에서의 그들의 분해반응기전에 대한 연구가 흥미롭다. 본 연구에서는 UV-A ($\lambda = 352$ nm) 조사에 의한 TBBPA의 광분해반응속도가 조사세기 의존적으로 증가하였다. 또한 TBBPA의 광분해반응에 의해서 2,6-dibromo-p-benzosemiquinone radical ($a_{2H} = 2.36$ G, $g = 2.0056$)이 생성되고 그 생성반응에 singlet oxygen (1O_2)이 주요 반응 인자로서 영향을 미치는 것으로 나타났다. 한편, HA와 TBBPA의 혼합용액을 광조사하면 semiquinone radical의 전형적인 ESR 스펙트럼이 생성되었다. 그리고 HA는 TBBPA의 광분해반응속도를 농도의존적으로 감소시키는 것으로 나타났다. 또한 라디칼 생성과 광분해반응속도는 singlet oxygen (1O_2) 소거제인 sodium azide를 주입하면 감소되었다. 이러한 결과로부터, UV-A 조사에 의한 HA와 1O_2 의 반응속도는 TBBPA와 1O_2 의 것보다 더 빠르다는 것을 제시한다.

주제어 : TBBPA, UV-A, 전자기공명법, 광분해, 단일산소

1. 서론

인간의 생활주변에서 다양하게 사용되고 있는 컴퓨터, TV 등의 전자제품 및 자동차, 그리고 섬유 및 플라스틱을 원료로 사용하는 실내장식재와 같은 각종 가연성 제품은 화재 발생시 위험을 방지하고 연소를 지연시키기 위해서 플라스틱에 난연제(flame retardants)를 물리적으로 첨가하거나 화학적으로 결합시켜 사용하고 있다.¹⁻³⁾ 난연제란 대부분 탄소, 수소, 산소의 유기물질로 구성되어 있고 연소되기 쉬운 특성을 지닌 화합물을 물리·화학적으로 처리하여 쉽게 연소되지 않도록 첨가하는 물질을 말한다.⁴⁾ 현재 사용되고 있는 난연제는 성분에 따라 유기계와 무기계 화합물로 구분되며, 유기계 난연제의 경우 인계, 인과 할로젠 혼합물, 할로젠계로 구분된다. 이중 할로젠계 난연제는 브롬계, 염소계, 불소계로 분류된다.⁵⁾ 이와 같은 다양한 난연제 중 많은 고분자에 다양하게 적용할 수 있고 고분자의 물성에 영향을

미치지 않을 정도의 소량으로도 난연 효과를 낼 수 있는 물질이 브롬화 난연제(brominated flame retardants, 이하 BFRs)이다.^{6,7)} 또한, BFRs는 가격이 저렴하고 높은 난연 효과로 전 세계적으로 가장 널리 사용되며, 대표적인 종류로는 PBBs (polybrominated biphenyls), PBDEs (polybrominated diphenyl ethers), TBBPA (tetrabromobisphenol A), HBCD (hexabromocyclododecane) 등이 있다.¹⁾ 이 가운데 PBBs는 1970년대 말 잔류성 및 발암성 등이 확인되어 사용이 금지되었고, 그 후 PBDEs계열의 penta-BDE (pentabrominated diphenylether), octa-BDE (octabrominated diphenylether), deca-BDE (deca-brominated diphenylether)와 TBBPA등이 주로 사용되어 왔다.^{4,8,9)} 그러나 penta-BDE, octa-BDE의 경우도 2004년 EU (European Union)에서 전면 사용금지 조치를 내렸고, 국내에서는 2006년 2월부터 취급제한금지물질로 지정되어 제조, 수입, 사용 등을 금지한 반면 성능 및 경제성 면에서 뛰어난 deca-BDE, TBBPA 등은 지금까지도 널리 사용되고 있는 실

[†] Corresponding author E-mail: skhan@mmu.ac.kr Tel: 061-240-7313 Fax: 061-240-7321

정이다.¹⁾ 이와 같이 BFRs 중 전세계적으로 그 사용량이 가장 많은 TBBPA는 수계, 토양, 저질 및 슬러지 등의 환경매체에 지속적으로 유입되고 있으며, Watanabe를 비롯한 몇몇 연구자에 의하면 TBBPA를 포함한 유기할로젠 화합물이 자연 상태에서 광화학적 분해 및 생물분해가 쉽게 이루어지는 것으로 보고되었다.¹⁰⁻¹⁴⁾ 한편, 자연수계에 일반적으로 존재하는 휴믹물질(humic substance, HS)은 빛 흡수성이 뛰어나 수중에서 유기화합물질들의 광화학 반응에 중요한 역할을 하는 것으로 보고되었다.¹⁵⁾ 특히, Hoigné 등은 휴믹산(humic acid, HA)이 자연수계에서 광분해 과정 중 다양한 free radical을 발생시킨다고 보고하였다.¹⁶⁾ 또한, 한은 HA용액으로부터 semiquinone radical이 생성되고 이 반응과정에 singlet oxygen (¹O₂)이 관여하고 있다고 주장하였다.¹⁷⁾ 그러나 김 등에 의하면 TBBPA가 UV에 노출되었을 경우 hydroxyl radical의 존재여부에 상관없이 분해된다고 보고하였다.¹⁸⁾ 이와 같이 수계에서의 TBBPA 광분해 경로에 대한 연구가 소수 진행되었지만 아직까지 TBBPA의 정확한 광분해 메커니즘은 규명되지 않았다.¹⁹⁻²¹⁾

따라서 본 연구에서는 BFRs중 사용량이 가장 많은 TBBPA의 수계 중 광분해 반응메커니즘을 규명하기 위해서 gas chromatograph(GC)-mass spectrometer (MS)와 electronic spin resonance (ESR) 분석법을 이용하였고 대부분의 수계에 존재하는 HA가 TBBPA 광분해 반응에 어떤 영향을 미치는가를 규명하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료 및 장비

Sodium azide (NaN₃), fremy's salt, thiourea, 그리고 humic acid (HA)는 Aldrich 제품의 특급시약을 구입하여 사용하였다. 본 실험에 사용된 증류수는 1차 증류 후 MQ 기기(Millipore 제품)로 통수한 것이다. 모든 실험은 실온에서 수행하였으며 pH는 Wako 제품의 완충용액을 사용하여 조절하였다. NaN₃, fremy's salt, 그리고 thiourea는 MQ 증류수를 사용하여 본 실험에 이용된 농도보다 10배 높은 농도를 만들어 희석하여 사용하였다. HA는 완충용액으로 농도를 조절하여 실험하였으며 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH)는 벤젠용액에 녹여 실험에 이용하였다.

2.2. 시료조제

수중에서 TBBPA 광분해특성을 알아보기 위한 GC/MS 분석실험은 TBBPA를 100 mM phosphate buffer (pH 9.0)에 용해시켜 실험목적에 맞추어 사용하였다. 또한 ESR 분석실험을 위하여 HA와 완충용액, 그리고 실험목적에 위해 사용된 각 화학물질을 혼합하여 전체용량 1 mL로 만들었으며 그 중 500 µL를 취하여 ESR capillary에 주입한 후 ESR 측정에 이용하였다.

Table 1. GC/MS conditions to determine of tetrabromobisphenol A (TBBPA)

GC/MS Model	Shimadzu QP5050A
Column	J&W DB-5, (5%-Phenyl)-methylpolysiloxane 0,32 mm I.D. × 30 m × 0,25 µm film thickness
Carrier gas	He (99,999%)
Flow	1,0 mL/min
GC conditions	
Injector temp.	280°C
Interface temp.	230°C
Oven temp. program	100°C (1 min) → 10°C/min → 300°C (15 min)
Injection mode	splitless, 3 min for purge off time
Injection volume	2 mL
Program time	30 min
MS conditions	
Ionization mode	Electron Impact (EI mode)
Solvent cut time	3 min
Acquisition mode	SIM mode
Quantification ion	m/z 557
Confirmation ion	m/z 307, 572, 673

2.3. UV-A 조사

UV-A 조사에 사용된 UV lamp는 Sankyo Denki 제품이며 320~400 nm 범위의 장파장 자외선인 UV-A 영역의 lamp를 사용하였으며, 출력 파장은 352 nm이고, 20 W, 60 W, 100 W의 출력세기로 광분해 반응 실험을 실시하였다.

2.4. GC/MS 분석

수중 TBBPA를 UV-A로 조사하여 TBBPA의 광분해 반응을 및 속도를 GC/MS로 분석하고 그의 분해 반응 특성을 관찰하였다. 각 실험 조건에 따라 UV-A 조사가 끝난 TBBPA 용액은 액상-액상 추출과정을 거쳐 유도체화를 실시한 후 GC/MS (Shimadzu QP5050A)로 정량하였으며 그 분석조건을 Table 1에 나타냈다.

2.5. 액상-액상 추출법 (Liquid-Liquid Extraction, LLE법)

UV-A 조사가 끝난 TBBPA 용액은 액상-액상추출법(LLE)을 이용하여 농축하였다. UV-A 조사가 이루어진 TBBPA 용액 100 mL를 분액깔대기에 넣은 후 NaCl 10 g(시료와 용매와의 층 분리를 위해)과 dichloromethane 25 mL를 넣고 10 분간 진탕 한 후 dichloromethane 용액만을 분리하였다(2회 반복). 분리한 dichloromethane 용액을 적정량의 glass wool, sodium sulfate anhydrous (Na₂SO₄)로 탈수시킨 후 70°C water bath에서 dichloromethane 용액이 1 mL가 되도록 Kuderna-Danish concentrator(이하, K.D. 농축기)로 휘발 농축하였다. 여기에 다시 1 mL의 n-Hexane을 첨가한 후 질소 퍼징으로 최종 용액이 1 mL가 되도록 휘발 농축하였다.

2.6. 유도체화(Silylation방법)

본 실험에서 유도체화 방법은 김 등에 의해 보고된 연구

결과를 바탕으로 하였으며, 보고된 유도체화 방법 중 Trimethylsilyl Diazomethane(이하, TMSD, Aldrich 제품)을 이용한 Silylation을 적용하였다.¹⁸⁾ 질소 퍼징으로 최종 용액이 1 mL가 된 n-Hexane에 TMSD 1 mL, methanol 0.5 mL를 첨가 후 60°C의 water bath에서 2시간 반응 시켰다. 반응 후 질소 퍼징으로 농축하여 최종 용액이 1 mL가 되게 하였고 GC/MS로 분석하였다.

2.7. ESR(electronic spin resonance) 실험 방법

X-band ESR의 측정은 24 ± 1°C에서 행하였으며 그 측정 조건은 microwave power : 5 mW, modulation frequency : 100 kHz, modulation field : 0.1 mT, center field : 348 ± 5 mT, microwave frequency : 9.745 GHz이었다. 시료액을 500 µL 용량의 capillary에 넣은 후 ESR cavity에 고정시키고 352 nm의 파장영역에서 조사하면서 ESR을 측정하였다. 측정된 spectrum은 표준시료 DPPH의 spectrum 면적비와 비교하여 정량화하였다. 또한 fremy's salt를 사용하여 관찰된 ESR spectrum의 g-value를 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. UV-A 조사에 의한 TBBPA 광분해 반응 특성

UV-A (λ = 352 nm) 조사세기에 따른 TBBPA의 광분해 반응 특성을 관찰하기 위하여 20 W, 60 W, 100 W의 조사세기로 최종 12시간까지 광 조사를 실시하여 GC/MS로 분석한 결과를 Fig. 1에 나타냈다. 실험에서 이용된 모든 조사세기에서 TBBPA농도는 조사시간 의존적으로 감소되었다. 100 W, 12 hr의 조사조건에서 TBBPA의 농도는 98%까지 저감되었고 조사세기의 증가는 TBBPA의 분해를 촉진시키는 것으로 나타났다. 또한 각 조사세기에 따른 TBBPA의 분해속도는 20 W, 60 W, 100 W에서 각각 2.25 × 10⁻⁵/sec, 4.69 × 10⁻⁵/sec, 8.83 × 10⁻⁵/sec로서 조사세기 의존적으로 TBBPA의

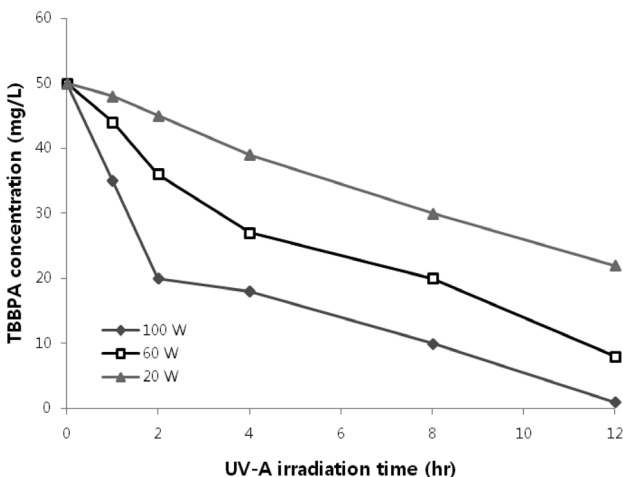


Fig. 1. Effect of UV-A intensity on the photodecomposition of TBBPA (TBBPA 50 mg/L, UV-A λ = 352 nm).

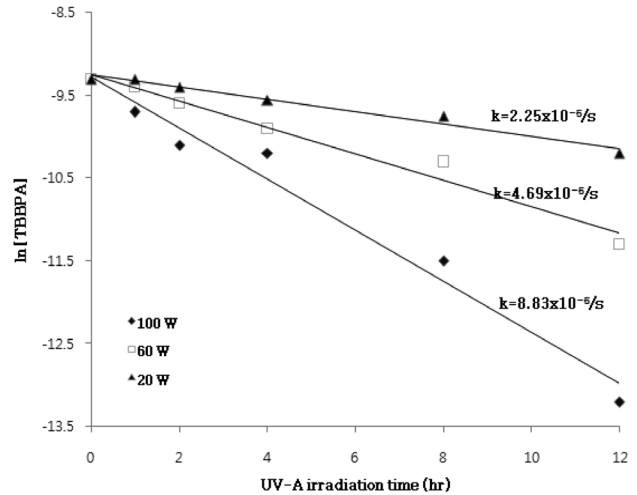


Fig. 2. Photodecomposition rate of TBBPA by UV-A irradiation intensity (TBBPA 50 mg/L, UV-A λ = 352 nm).

분해속도는 증가하였고 반응은 1차 반응으로 나타났다(Fig. 2). 이와 같은 결과로부터 조사세기가 TBBPA 분해속도에 영향을 미치며 조사세기가 증가할수록 TBBPA 분해반응속도가 더욱 빠르게 진행되는 것으로 관찰되었다.

한편, 다른 연구자들은 TBBPA의 광조사시 tribromobisphenol A (TriBBPA)를 거쳐서 bisphenol A (BPA)로 최종 분해된다고 보고하였다.²²⁾ 그러나 본 연구에서의 GC/MS 분석 결과, cyclopentane형태의 분해산물만 관찰되었고 TriBBPA 또는 BPA 등은 분해물질로서 관찰되지 않았다(data not shown).

3.2. TBBPA 광분해 반응에서의 Free Radical 영향

ESR법은 화학반응 중 라디칼 반응과 같은 빠른 반응의 메커니즘 규명에 적합한 방법으로서 의료, 약학 분야에서 널리 이용한다.²³⁾ 본 연구에서는 TBBPA의 광조사에 의한 분해반응기전을 규명하기 위하여 ESR법을 적용하여 검토하였다(Fig. 3).

Fig. 3(b)는 TBBPA를 UV-A로 조사한 후 관찰된 ESR 스펙트럼이다. 이 스펙트럼은 1 : 2 : 1의 비율로 3선을 가지고 있다. Fig. 3(c)는 (b)의 스펙트럼을 시뮬레이션한 결과로서 hyperfine constant(hfc)는 a_{2H} = 2.36, g-value는 2.0056으로 나타났다. 이러한 ESR 스펙트럼 특성은 전형적인 2,6-dibromo-p-benzosemiquinone 라디칼 형태와 일치한다.²⁴⁾ 또한 Eriksson 등과 같은 과학자들은 TBBPA가 광분해되면 그 분해산물로 dibromophenol의 이성체들이 주로 생성될 가능성이 높다고 보고하였다.²²⁾ 따라서 이러한 실험결과와 인용 논문으로부터 TBBPA의 광 조사시 나타난 ESR 스펙트럼은 2,6-dibromo-p-semiquinone radical이라 판단된다. 또한 TBBPA의 광조사에 의해서 생성되는 2,6-dibromo-p-semiquinone radical 스펙트럼 강도는 조사세기 의존적으로 증가하였고(Fig. 4) 이러한 결과는 조사세기 의존적으로 TBBPA의 광분해속도가 증가한다는 GC/MS의 분석결과와도 일치하였다.

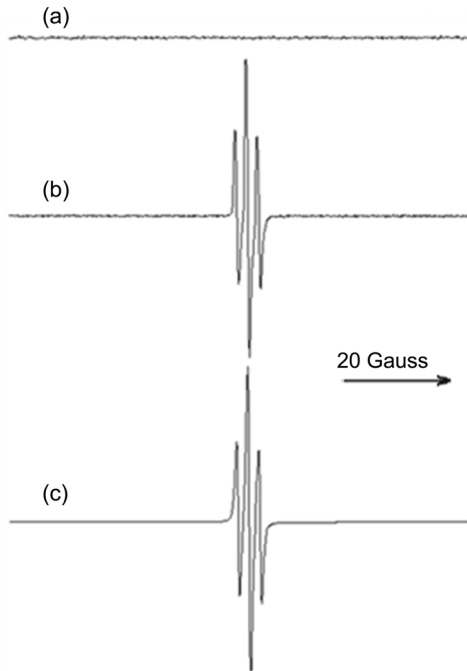


Fig. 3. (a) EPR spectrum observed during 60 min of the irradiation (UV-A 100 W) in the absence of TBBPA in phosphate buffer (pH 9). (b) EPR spectrum observed during the irradiation (UV-A 100 W) in the presence of TBBPA (50 mg/L) in phosphate buffer (pH 9). (c) Better simulation spectrum of B with an hfc of $a_{2H} = 2.36$ G, and g-value of 2.0056.

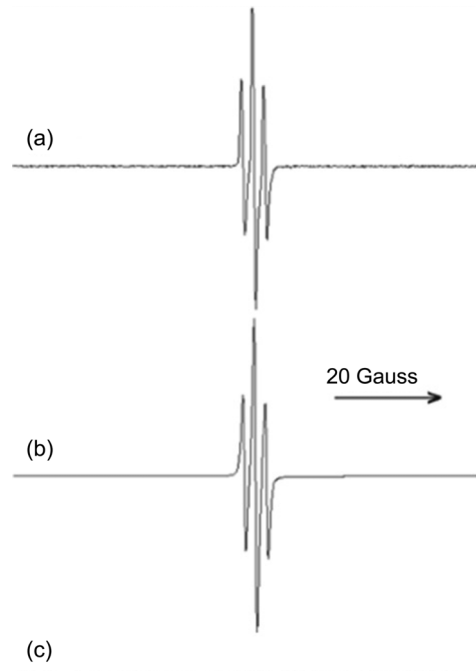


Fig. 5. (a) EPR spectrum observed during 60 min of the irradiation (UV-A 100 W) in the presence of TBBPA (50 mg/L) in phosphate buffer (pH 9) (hfc of $a_{2H} = 2.36$ G, and g-value of 2.0056). (b) same as A in the presence of thiourea (100 mM). (c) same as A in the presence of NaN_3 (20 mM).

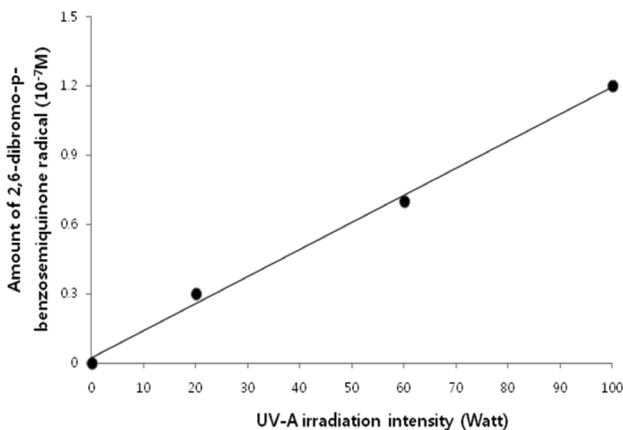


Fig. 4. Effect of UV-A irradiation intensity on the amount of 2,6-dibromo-p-benzosemiquinone radical. The irradiated solution contained 100 mM DMPO and TBBPA 50 mg/L in phosphate buffer.

한편, superoxide anion radical ($\cdot\text{O}_2^-$)과 hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$)과 같은 free radical들이 염소와 브롬계열의 할로젠페놀류 화합물들의 분해과정에 관여를 한다는 몇몇 보고²⁵⁻²⁷⁾에 의해 유기할로젠화합물들의 광분해 과정 중 radical의 관여 가능성이 높을 것으로 판단된다. 그러나, TBBPA의 광분해 특성 중 radical 반응에 관한 연구 및 정보는 아직 미흡한 실정이다.²⁰⁾ 따라서 본 연구에서 TBBPA의 광분해 반응 중 2,6-dibromo-p-semiquinone radical의 생성반응에 hydroxyl

radical 및 singlet oxygen ($^1\text{O}_2$)과 같은 radical들이 관여하고 있는지 검토하였다.

Fig. 5(a)는 TBBPA의 광조사시 생성되는 2,6-dibromo-p-benzosemiquinone 라디칼의 전형적인 스펙트럼이다. 이 스펙트럼의 생성조건에 hydroxyl radical scavenger인 thiourea를 첨가하여 광조사한 결과, 스펙트럼의 세기 변화는 나타나지 않았다(Fig. 5(b)). 그러나 $^1\text{O}_2$ 의 scavenger인 sodium azide (NaN_3)를 첨가한 후 광조사한 결과, 2,6-dibromo-p-benzosemiquinone 라디칼의 ESR 스펙트럼이 관찰되지 않았다(Fig. 5(c)). 또한 TBBPA, TBBPA + sodium azide, TBBPA + thiourea의 용액을 UV-A로 조사하여 그 분해반응속도를 GC/MS로 측정 분석한 결과, 각각 $8.83 \times 10^{-5}/\text{sec}$, $3.36 \times 10^{-5}/\text{sec}$, $7.57 \times 10^{-5}/\text{sec}$ 로 나타났다(Fig. 6). Hydroxyl radical scavenger 첨가에 의한 분해속도 변화는 미미하였지만 $^1\text{O}_2$ scavenger 첨가에 의한 분해속도 변화는 radical scavenger를 첨가하지 않은 조건보다 약 2배 이상 분해속도가 느려졌다. 이러한 ESR 및 GC/MS에 의한 TBBPA의 광분해반응기전을 규명한 결과, TBBPA 광분해 반응시 2,6-dibromo-p-benzosemiquinone 라디칼의 생성반응에 hydroxyl radical보다는 $^1\text{O}_2$ 의 역할이 중요한 것으로 판단된다. 이러한 결과는 $\cdot\text{OH}$ 의 존재여부에 상관없이 TBBPA가 UV에 의해 분해된다는 김 등의 연구결과와도 동일한 경향을 나타내었다.¹⁸⁾ 따라서 UV-A 조사에 의한 TBBPA 광분해 반응 과정에 $^1\text{O}_2$ 에 의한 radical 반응이 직접적인 영향을 미치는 것으로 판단된다.

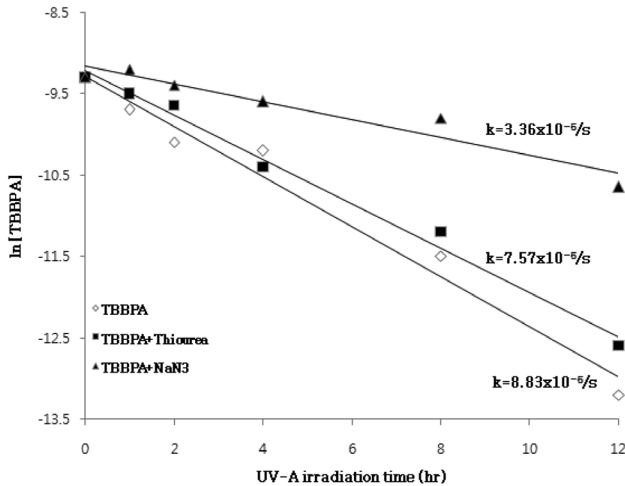


Fig. 6. Effect of radical scavengers on photodecomposition rate of TBBPA (UV-A 100 W, TBBPA 50 mg/L, NaN_3 20 mM, thiourea 100 mM).

Table 2. Effect of HA concentration on photodegradation rate of TBBPA (TBBPA 50 mg/L, UV-A irradiation intensity 100 W)

HA Concentration (mg/L)	k
0	$8.83 \times 10^{-5}/\text{s}$
1	$7.42 \times 10^{-5}/\text{s}$
10	$6.75 \times 10^{-5}/\text{s}$
50	$6.01 \times 10^{-5}/\text{s}$

3.3. TBBPA의 광분해반응에 미치는 humic acid 영향

Sandvik 및 Paul 등의 연구에 의하면 자연수계 중 어디에나 존재하는 humic acid (HA)의 광분해 과정에 $^1\text{O}_2$ 및 $\cdot\text{OH}$ 이 직접적으로 관여한다고 보고하였다.^{28,29)} 또한 Han은 수중의 HA가 빛에 의한 활성화 반응에 의해서 semiquinone radical을 생성하고 그 생성과정에 $^1\text{O}_2$ 의 관여 가능성이 높다고 보고하였다.¹⁷⁾ 따라서 본 실험에서는 TBBPA의 광분해반응에 미치는 HA의 영향을 검토하였다. TBBPA는 HA의 농도 증가와 함께 그 분해속도가 감소되었다(Table 2). HA가 존재하지 않는 조건과 비교하면 HA가 1, 10, 50 mg/L 일 때, 그 분해속도는 각각 16.0%, 23.6%, 31.9%로 억제되었다. 이러한 결과는 방향족 화합물의 광분해 반응시 HA를 첨가했을 경우 광분해 반응을 지연시켜 HA를 첨가하지 않은 경우 보다 반감기가 길어진다는 Khan 등의 연구 결과와도 일치한다.³⁰⁾ 또한 Fig. 7은 TBBPA의 광분해반응에 미치는 HA의 영향을 ESR로 분석한 결과이다. Fig. 7(a)는 Han의 연구에서 광조사시 HA로부터 생성되는 semiquinone radical의 전형적인 스펙트럼이다.¹⁷⁾ Fig. 7(b)는 HA와 TBBPA가 공존할 때 UV-A조사에 의하여 생성된 ESR 스펙트럼이며 g-value (2.0048)와 넓이(5.59 G)가 semiquinone radical의 것과 일치하였다. Fig. 7(b)의 조건에 $^1\text{O}_2$ scavenger인 NaN_3 를 주입하여 조사한 결과, semiquinone radical의 스펙트럼이 제거되었다(Fig. 7(c)). 또한 동일 조건으로 TBBPA의 분해반응속도를 GC/MS로 실험한 결과, $k = 3.36 \times 10^{-5}/\text{s}$ 로

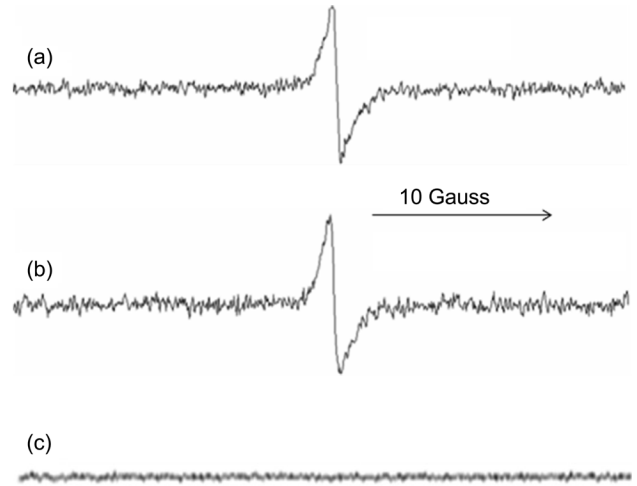


Fig. 7. (a) EPR spectrum observed during 60 min of the irradiation (UV-A 100 W) in the presence of HA (50 mg/L) in phosphate buffer (pH 9) (spectrum width = 5.59 G, and g-value = 2.0048). (b) same as A in the presence of TBBPA (50 mg/L). (c) same as B in the presence of NaN_3 (20 mM).

나타났으며 NaN_3 가 존재하지 않는 조건에서의 $k = 7.42 \times 10^{-5}/\text{s}$ 에 비해서 그 분해속도는 54.7% 억제되었다. 이러한 ESR와 GC/MS의 결과로부터 HA가 존재하는 TBBPA의 광분해반응도 singlet oxygen이 주요 반응인자이며 이를 통해서 HA 유래의 semiquinone radical가 생성되지만 TBBPA에 의해서 생성되는 2,6-dibromo-benzosemiquinone radical은 생성되지 않는 것으로 관찰되었다. 따라서 수계 중 광조사에 의해서 생성되는 $^1\text{O}_2$ 은 TBBPA와의 반응보다는 HA와의 반응이 훨씬 빠르게 진행되어 상대적으로 TBBPA의 광분해속도를 저감시키는 것으로 판단된다.

4. 결론

브롬화난연제 중 그 사용량이 가장 많은 TBBPA (tetrabromobisphenol A)가 자연수계 중에 유출되어 환경 중에 영향을 미칠 수 있음을 고려하여 수중 TBBPA를 UV-A ($\lambda = 352$ nm)로 조사하여 TBBPA의 광분해반응을 관찰하였고 이러한 광분해반응에 관여하는 radical 종과 광분해에 의한 분해생성물질을 동정하였다. 또한 자연수계 중 일반적으로 존재하는 HA (humic acid)가 TBBPA의 광분해반응에 미치는 영향에 대하여 실험한 결과, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) UV-A ($\lambda = 352$ nm)의 조사세기가 TBBPA 분해속도에 영향을 미치며 조사세기가 증가할수록 TBBPA 분해반응속도가 더욱 빠르게 진행됨을 알 수 있었다.
- 2) TBBPA의 광분해 반응에 의하여 2,6-dibromo-p-benzosemiquinone radical이 생성되며 이러한 생성반응기전에 singlet oxygen이 중요한 역할을 한다는 사실을 증명하였다.
- 3) 수계에서 HA의 존재는 TBBPA의 광분해반응속도를 높

도의존적으로 저감시킨다. 이러한 결과는 singlet oxygen와 HA와의 반응이 빠르게 진행되어 상대적으로 $^1\text{O}_2$ 와 TBBPA와의 반응을 억제시키는 것으로 나타났다.

KSEE

참고문헌

1. Kwon, M. H., Song, K. B., Kang, Y. R., Hwang, S. R., Shin, S. K., Kim, G. H., Park, J. S., Lee, S. Y., Kim, D. H. and Chung, G. Y., "Current status of brominated flame retardants (BFR) and polybrominated dibenzo-p-dioxins and furans (PBDDs/PBDFs)," *Anal. Sci. Technol.*, **21**(6), 443~458 (2008).
2. Kim, Y. B., Lee, S. H. and Chung, Y., "Monitoring of brominated flame retardants (BFRs) for the management of their contamination in environments," *Environ. Impact Ass.*, **14**(2), 83~96(2005).
3. Jang, S. K., Shin, S. K. and Kim, J. S., "Analytical methods and characteristics of brominated flame retardants in environments," *Anal. Sci. Technol.*, **14**(5), 83A~108A(2001).
4. Lee, M. S., Kim, H. M., Lee, C. U., Kim, S. D., Yeun, J. H., Song S. H., Lee S. H., Kim, E. J., Kim, E. K., Yang, C. Y., Choi, K. H. and Jung, Y. H., "Environmental risk assessment of brominated flame retardants: Focus on TBBPA," *Report of NIER, Korea*, **28**, 147~162(2006).
5. Alaei, M., Arias, P., Sjodin, A. and Bergman, A., "An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release," *Environ. Int.*, **29**, 686~689(2003).
6. Barontini, F., Cozzani, V., Marsanich, K., Raffa, V. and Petarca, L., "An experimental investigation of tetrabromobisphenol A decomposition pathways," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **72**, 41~53(2004).
7. Go, B. R., "Studies on the development of analytical method for tetrabromobisphenol A in polymers by gas chromatography/mass spectrometry," Kyung Hee University Master's degree, pp. 1~61(2006).
8. Cynthia, A. de Wit, "An overview of brominated flame retardants in the environment," *Chemosphere*, **46**(5), 583~624(2002).
9. Han, S. K., Robert, H. S., Ann, G. M., Chignell, C. F. and Bilski, P. J., "Photosensitized oxidation of tetrabromobisphenol A by humic acid in aqueous solution," *Photochem. Photobiol.*, **85**(6), 1299~1305(2009).
10. Watanabe, I. and Sakai, S. I., "Environmental release and behavior of brominated flame retardants," *Environ. Int.*, **29**, 665~682(2003).
11. Barontini, F., Marsanich, K., Petarca, L. and Cozzani, V., "Thermal degradation and decomposition products of electronic boards containing BFRs," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 4186~4199(2005).
12. Fackler, P., "Determination of the biodegradability of tetrabromobisphenol A in soil under aerobic condition," Springerborn Life Sciences, Inc. Wareham, MA(1989).
13. Yao, Y., KaKimoto, K., Ogawa, I., Kato, Y., Hanada, Y., Shinohara, R. and Yoshino, E., "Photodechlorination pathways of non-ortho substituted PCBs by ultraviolet irradiation in alkaline 2-propanol," *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **59**, 238~245(1997).
14. Ohko, Y., Ando, I., Niwa, C., Tatsuma, T., Yamamura, T., Nakashima, T., Kubota, Y. and Fujishima, A., "Degradation of bisphenol A in water by TiO_2 photocatalyst," *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2365~2368(2001).
15. Polewski, K., Slowinski, D., Slawinski, J. and Pawlak, A., "The effect of UV and visible light radiation on natural humic acid EPR spectral and kinetic studies," *Geodema*, **126**, 291~299(2005).
16. Hoigné, J., Faust, B. C., Haag, W. R., Scully Jr, F. E. and Zepp, G., "Aquatic humic substances as sources and sinks of photochemically produced transient reactants," *Adv. Chem. Ser.*, **219**, 363~381(1989).
17. Han, S. K., "A study on generative characteristics of radicals in aqueous solutions of humic acids using electron spin resonance," *J. Environ. Sci.*, **17**(6), 6671~677(2008).
18. Kim, T. S., Lee, J. H., Kim, Y. H., Hwang, S. R., Jang, J. Y., Park, W. M., Cho, H. J., Kim, C. W., Shin, S. K., Kim, S. C. and Na, J. G., "A study on the development of analytical method for unregulated trace organic pollutants (IV)," *Report of NIER, Korea*, **24**, 43~55(2002).
19. Federica, B., Valerio, C., Katia, M., Vittoria, R. and Luigi, P., "An experimental investigation of tetrabromobisphenol A decomposition pathways," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **72**, 41~53(2004).
20. Al-Rasheed, R. and Cardin, D. J., "Photocatalytic degradation of humic acid in saline water. Part 1. Artificial seawater: influence of TiO_2 , temperature, pH, and air-flow," *Chemosphere*, **51**, 925~933(2003).
21. Yuanhong, Z., Xiaoliang, L., Yin, Z., Jianxi, Z., Sanyuan, Z., Peng Y., Hongping, H. and Jing, Z., "Heterogeneous UV/Fenton degradation of TBBPA catalyzed by titanomagnetite: Catalyst characterization, performance and degradation products," *Water Res.*, **46**, 4633~4644(2012).
22. Eriksson, J., Rahm, S., Green, N., Bergman, Å. and Jakobsson, E., "Photochemical transformations of tetrabromobisphenol A and related phenols in water," *Chemosphere*, **54**(1), 117~126(2004).
23. Takeshita, K., Utsumi, H. and Hamada, A., "ESR measurement of radical clearance in lung of whole mouse," *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **177**(2), 874~880(1991).
24. Steelink, C. and Tollin, G. B., "Biological polymers related to catechol: electron paramagnetic resonance and infrared studies of melanin, tannin, lignin, humic acid and hydroxyquinones," *Biochim. Biophys. Acta.*, **112**, 337~343(1966).
25. Boule, P., Othmen, K., Richard, C., Szczepanik, B. and Grabner, G., "Phototransformation of halogenoaromatic derivatives in aqueous solution," *Int. J. Photoenergy*, **1**, 1~6(1999).
26. Reistad, T., Mariussen, E. and Fonnum, F., "The effect of a brominated flame retardant, tetrabromobisphenol-A, on free

- radical formation in human neutrophil granulocytes: The involvement of the MAP kinase pathway and protein kinase C." *Toxicol. Sci.*, **56**, 95~104(2005).
27. Morris, S., Allchin, C. R., Zegers, B. N., Haftka, J. J. H., Boon, J. P., Belpaire, C., Leonards, P. E. G., van Leeuwen, S. P. J. and De Boer, J., "Distribution and fate of HBCD and TBBPA brominated flame retardants in north sea estuaries and aquatic food webs," *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 5497~5504(2004).
28. Sandvik, S. L. H., Bilski, P., Pakulski, J. D., Chignell, C. F. and Coffin, R. B., "Photogeneration of singlet oxygen and free radicals in dissolved organic matter isolated from the Mississippi and Atchafalaya River plumes," *Mar. Chem.*, **69**, 139~152(2000).
29. Paul, A., Hackbarth, S., Vogt, R. D., Röder, B., Burnison, B. K. and Steinberg, C. E., "Photogeneration of singlet oxygen by humic substance: comparison of humic substances of aquatic and terrestrial origin," *Photochem. Photobiol. Sci.*, **3**, 273~280(2004).
30. Khan, S. U. and Schnitzer, M., "UV irradiation of atrazine in aqueous fulvic acid solution," *J. Environ. Sci. Health*, **13** (3), 299(1978).