

ORIGINAL ARTICLE

## 서남해연안해역에서 Tetrabromobisphenol A의 노출농도 및 그들의 광화학적 분해 특성

한상국\*

목포해양대학교 환경·생명공학과

### Exposure Concentration of Tetrabromobisphenol A in Southwestern Coast and Their Photodecomposition Characteristics

Sang-Kuk Han\*

Department of Environmental and Biotechnology Engineering, College of Maritime Engineering, Mokpo National Maritime University, Mokpo 530-729, Korea

#### Abstract

The aim of this study is to determine the exposure concentration of tetrabromobisphenol A(TBBPA) in southwestern coast and their photodecomposition rate. Also, it is to identify the radical species of the photodecomposition of TBBPA and their reactive byproducts using the electron spin resonance(ESR) method. TBBPA was not detected in any of the sea water samples from Mokpo, Gunsan, or Goheung. The sediment samples from Mokpo contained not detection(N.D)~50.0 ng/g dry wt., while those from Gunsan contained N.D~28.5 ng/g dry wt. and those from Goheung contained N.D~7.3 ng/g dry wt. The photodecomposition rates were  $2.56 \times 10^{-6}$ /hr by visible light(400 nm),  $7.98 \times 10^{-6}$ /hr by ultraviolet light(300 nm <), and  $6.78 \times 10^{-6}$ /hr by sunlight. Also, we confirmed that singlet oxygen and hydroxyl radicals are the key reactive oxygen species at wavelengths greater than 400 and 300 nm, respectively. This study shows that the main byproducts formed during irradiation at wavelengths above 300 nm are 2,6-dibromobenzosemiquinone radical(2,6-DBSQ $\cdot^-$ ) and g-value 2.0048 doublet spectrum.

**Key words** : Tetrabromobisphenol A, Photodecomposition, Singlet oxygen, 2,6-DBSQ $\cdot^-$ , Humic acid

#### 1. 서론

우리 생활주변에서 다양하게 이용되고 있는 컴퓨터, TV등의 전자제품, 자동차, 건축자재 등과 같은 각종 가연성 제품에는 화재 발생시 위험을 방지하고 연소를 지연시키기 위하여 난연제(flame retardants)를 첨가하거나 화학적으로 결합시켜 사용하고 있다(Jang et al., 2001; Kim et al., 2005; Kwon et al., 2008). 현재 사용

되고 있는 난연제는 성분에 따라 유기계와 무기계 화합물로 구분되며, 유기계 난연제의 경우 인계, 인과 할로겐 혼합물, 할로겐계로 구분된다. 이중 할로겐계 난연제는 브롬계, 염소계, 불소계로 분류된다(Alaee et al., 2003). 이와 같은 다양한 난연제 중 소량으로도 높은 난연 효과를 낼 수 있고 가격이 저렴한 난연제가 브롬화 난연제(brominated flame retardants, BFRs)이며 전 세계적으로 가장 널리 사용되고 있다(Cynthia, 2002; IPCS,

Received 17 August, 2015; Revised 7 January, 2016;

Accepted 26 January, 2016

\*Corresponding author : Sang-Kuk Han, Department of Environmental and Biotechnology Engineering, College of Maritime Engineering, Mokpo National Maritime University, Mokpo 530-729, Korea

Phone : +82-61-240-7313

E-mail : skhan@mmu.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1997). 특히 BFRs 중 약 50% 이상 tetrabromo-bisphenol A(TBBPA)를 사용하고 있으며 그 중 80% 이상인 105,000톤을 매년 대한민국을 포함한 아시아에서 사용하고 있다(BSEF, 2008). 이러한 TBBPA는 수계, 토양, 저질 및 슬러지 등의 환경매체에 지속적으로 유입되고 있다. Watanabe and Sakai(2003)는 수계에서의 TBBPA 노출농도를 조사하였으나 수중에서는 거의 검출되지 않았고 퇴적물에서만 수~수백 ng/kg로 존재한다고 보고하였다. NIER(국립환경과학원)의 2006년 보고서에 의하면 울산산업단지의 토양과 부산연안해역의 퇴적물에서 수백 ng/kg의 농도로 TBBPA가 검출되었다(NIER, 2006). 그러나 TBBPA의 환경 중 노출농도, 특히 연안해역에서의 노출농도에 대한 자료는 미흡하다.

한편, Fackler(1989)를 비롯한 몇몇 연구자들은 환경중으로 지속적으로 유입되고 있는 유기할로겐 화합물질(TBBPA 포함)이 자연상태에서 광화학적 분해 및 생물분해가 용이하게 일어나는 것으로 보고하였다(Fackler, 1989; Ohko et al., 2001; Watanabe and Sakai, 2003; Yao et al., 1997). TBBPA에 대한 광분해 및 열분해 등의 분해경로에 대한 연구는 소수 연구자들에 의하여 진행되었지만(Eriksson et al., 2004; Federica et al., 2004), 자연환경에 노출되는 TBBPA의 분해 메커니즘에 대한 연구는 거의 전무한 실정이다.

한편, Canonica et al.(1995)은 휴믹산(humic acid, HA)이 자연수계에서 광분해 과정 중 다양한 활성산소를 발생시킨다고 보고하였다. 특히 Han et al.(2008)은 단일산소 생성체인 rose bengal (RB)을 알칼리 조건하에서 광조사(400 nm 이상)하면 TBBPA가 분해되어지고 2,6-DBSQ가 반응부산물로 생성된다고 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 가스크로마토그래피-질량분석법(gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS)을 이용하여 BFRs 중 사용량이 가장 많은 TBBPA의 연안해역에서의 노출농도 및 광분해속도를 검토하고 전자기공명(electronic spin resonance, ESR)법을 이용하여 다양한 빛 파장영역에서 TBBPA의 광화학적 분해에 미치는 라디칼의 종류와 반응부산물을 동정하였다. 또한, 자연수계에는 일반적으로 휴믹물질(humic substances, HS)이 존재하는 것으로 알려져 있으며(Al-Rasheed and Cardin, 2003; Michaelis et al., 1989), 이러한 HS는 빛 흡수성이 뛰어나 수중에서 유기화합물질들의 광화학 반응에 중요한 역할을 하는 것으로 보고된 바 있다(Cooper, 1989). 따라서 HA가 TBBPA의 광화학적 분해반응에 미치는 영향에 대해서도 검토 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료 및 장비

Sodium azide( $\text{NaN}_3$ ), fremy's salt, thiourea, catalase(CAT), superoxide dismutase(SOD), potassium chromate, 그리고 HA는 Wako 제품(Chemical abstracts service number 1415-93-6)의 특급시약을 구입하여 사용하였다. HA의 화학적 구조특성은 Fig. 1과 같다. TBBPA(98% purity)은 Tokyo화학, 5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide(DMPO)은 Labotech로부터 구입하여 실험에 이용하였다. trimethylsilyl diazomethane(TMSD)는 Aldrich사에서 구입하여 실험에 이용하였다. 본 실험에 사용된 증류수는 1차 증류 후 MQ 기기(Millipore제품)로 통수한 것이다. 모든 실험은 실온에서

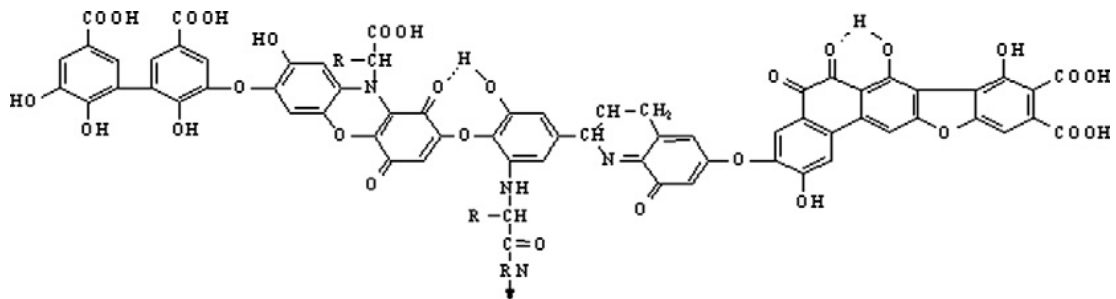


Fig. 1. Structural formula of powder humic acid(This information was provided from Wako pure Chemical Industries in Japan).

수행하였으며 pH는 Wako 제품의 완충용액을 사용하여 조절하였다.  $\text{NaN}_3$ , fremy's salt, 그리고 thiourea는 MQ 증류수를 사용하여 본 실험에 이용된 농도보다 10 배 높은 농도를 만들어 희석하여 사용하였다. HA는 완충 용액으로 농도를 조절하여 실험하였으며 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl(DPPH)는 벤젠용액에 녹여 실험에 이용하였다.

2.2. 연구지역 및 시료채취

서남해 연안해역에서 TBBPA의 지역적 농도 분포 특성을 파악하기 위하여 배후산업시설이 위치하고 있는 목포 및 군산연안해역과 산업시설이 없는 고흥을 연구지역으로 선정하였다. 시료 채취지점을 Fig. 2에 나타내었다. 해수시료는 Van-Don 채수기를 이용하여 표층 해수를 채수하였으며, 퇴적물시료는 코아관으로 채취하여 TBBPA 농도 분포를 조사하였다. 시료는 채취 후 분석 전 까지  $-20^\circ\text{C}$ 에서 냉동보관 하였다.

2.3. 해수시료 전처리(액상-액상 추출법)

해수시료 40 mL를 유리 시험병에 취하고 염석효과를 위하여(Lambropoulou et al., 2002) 무수황산나트륨( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )를 25%(w/w) 첨가하여 400 rpm으로 교반하였다. 시료를 분액깔대기에 넣은 후 염화나트륨 10 g(시료와 용매와의 층 분리를 위함)과 디클로로메테인 25 mL를 넣고 10분간 진탕한 후 디클로로메테인 용액만을 분리하였다(2회 반복). 분리한 디클로로메테인 용액을 적정량의 유리섬유, 무수황산나트륨으로 탈수시킨 후  $70^\circ\text{C}$  수조에서 디클로로메테인 용액이 1 mL가 되도록 Kuderna-Danish 농축기(K.D농축기)로 휘발 농축하였다. 여기에 다시 1 mL의 노르말 핵산을 첨가한 후 질소 가스로 최종 용액이 1 mL가 되도록 휘발 농축하였다.

2.4. 유도체화(Silylation방법) 및 분석

본 실험에서 이용한 유도체화 방법은 Kim et al.(2002)에 의해 보고된 연구결과를 바탕으로 하였으며,

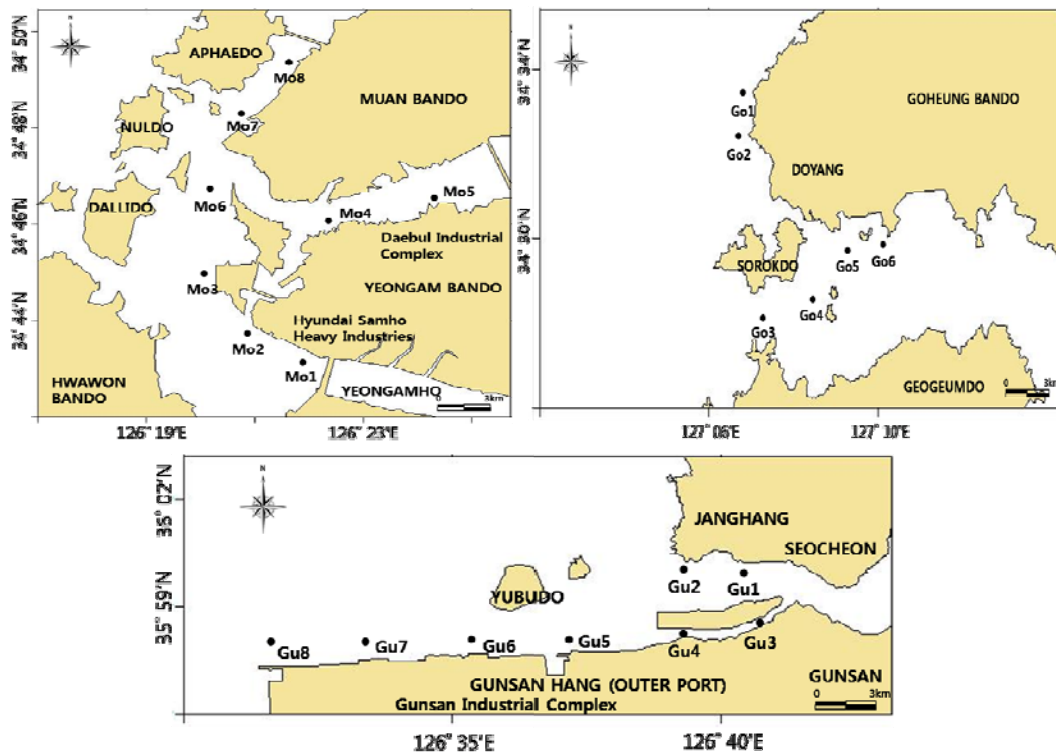


Fig. 2. Sampling sites at the southwestern coast.

**Table 1.** GC-MSD 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	
<b>GC conditions</b>		
Injector temp.	280°C	
Interface temp.	230°C	
Oven temp. program	100°C (1min) → 10°C/min → 300°C (15min)	
Injection mode	splitless, 3 min for purge off time	
Injection volume	2 μL	
Program time	30 min	
<b>MS conditions</b>		
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	

보고된 유도체화 방법 중 TMSD를 이용한 silylation 방법을 적용하였다. 질소 퍼징으로 최종 용액이 1 mL가 된 노르말 헥산에 TMSD 1 mL, 메탄올 0.5 mL를 첨가 후 60°C의 수조에서 2시간 반응시켰다. 반응 후 질소가스를 이용하여 최종 용액이 1 mL가 되게 농축하였고 GC-MSD(Shimadzu, Model GC 17A, QP-5050 A)로 분석하였다(Lambropoulou et al., 2003). TBBPA의 검출한계농도는 10 ppb, 정량한계는 0.01~50 ppm 였다. 해수 및 퇴적물 시료 분석을 위한 GC-MSD 조건은 Table 1에 나타내었다.

### 2.5. 퇴적물시료 전처리 및 분석

50 mL 원심튜브에 퇴적물시료 5 g과 아세톤 5 mL(1:1 비율)을 넣고, 30분 동안 초음파 추출 후, 튜브를 원심분리기에 넣고 4000 rpm으로 5분 동안 원심 분리하였다. 상등액을 취하고 질소가스를 이용하여 0.5 mL까지 농축하고 아세톤의 양이 5%가 되도록 증류수에 희석하였다. 염산을 가하여 pH 4.0로 조절한 후 해수시료와 동일한 방법으로 유도체화하여 GC-MSD로 분석하였다(Lambropoulou et al., 2003).

### 2.6. 시료조제

수중에서의 TBBPA 광화학적 분해 특성을 알아보기 위한 GC-MSD 분석실험은 TBBPA를 100 mM 인산완충용액에 용해시켜 실험목적에 맞추어 사용하였다. ESR 분석실험을 위하여 HA와 완충용액, 그리고 실험목적에 위해 사용된 각 화학물질을 혼합하여 전체용량 1 mL로 만들었으며 그 중 50 μL를 취하여 ESR 모세시험관에 주입한 후 ESR 측정에 이용하였다.

### 2.7. UV-A 및 가시광선 조사

본 연구에서 사용된 UV램프는 USHIO 회사 제품(0.25 Kw Hg램프, Tokyo, Japan)이며 파장대별 UV 조사를 위하여 창유리를 통해서 300 nm 이하의 파장영역을, 30 mm 경로길이 액체필터(NaNO<sub>2</sub> 48.4, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1.0, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 0.2 g/L의 혼합용액으로 제조)를 사용하여 400 nm 이하의 파장영역을 제거하고 ESR 연구에 이용하였다. 실험실 형광등 빛의 세기는 모든 실험을 실시한 실험대 위에서 2.78 W/m<sup>2</sup> 였다. 빛의 세기는 Spectra Evolution사 제품인 SR-1100를 사용하여 측정하였다.

## 2.8. ESR 실험 방법

X-band ESR의 측정은  $24 \pm 1$  °C에서 행하였으며 그 측정조건은 microwave power : 5 mW, modulation frequency : 100 kHz, modulation field : 0.1 mT, center field :  $348 \pm 5$  mT, 초고주파수 : 9.745 GHz이었다. 시료액을 500  $\mu$ L용량의 모세시험관에 넣은 후 ESR cavity에 고정시키고 352 nm의 파장영역에서 조사하면서 ESR을 측정하였다. 측정된 스펙트럼은 표준시료 DPPH의 스펙트럼 면적비와 비교하여 정량화하였다. 또한 실험에서 관찰되는 미지물질의 ESR 스펙트럼이 가지는 hyperfine constant(hfc)와 g-값을, 표준물질인 fremy's salt의 ESR 스펙트럼의 g-값, hfc와 비교함으로써 실험에서 관찰된 스펙트럼을 동정하였다. hfc는 스펙트럼의 Zeeman 분열상수이고 g-값은 자기장에서의 스펙트럼 위치를 나타낸 것이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 우리나라 서남해 연안해역에서의 TBBPA 분포

#### - GC/MSD 연구 -

서남해 연안해수에서의 TBBPA 노출농도 분석결과, 모든 시료에서 불검출되었다. 표층 퇴적물에서의 TBBPA 노출농도는 N.D~50.0 ng/g-dry wt. 범위로 검출되었고, 지역별로는 목포, 군산의 표층 퇴적물의 TBBPA 노출농도가 고흥지역의 퇴적물에서보다 상대적으로 높게 나타났다(Table 2). 이러한 결과는 일본 오사카 해안지역 퇴적물 중 노출농도 범위(0.68~12.0 ng/g-dry wt.)(Ohta et al., 2002)나 우리나라 담수 표층 퇴적물 중 농도범위(6~90 ng/g-dry wt.)(NIER, 2006)와 유사하였다.

한편, TBBPA는 빛 흡수성이 좋으며 그들의 pKa(7.4)보다 높은 pH영역(알칼리성)에서 탈브롬화가 잘 진행되

**Table 2.** Concentration of TBBPA in southwestern coastal area

Site	Surface Seawater ( $\mu$ g/L)	Surface layer Sediment (ng/g-dry wt)	
Mokpo (Mo)	Mo1	N.D	18.3
	Mo2	N.D	12.9
	Mo3	N.D	41.0
	Mo4	N.D	50.0
	Mo5	N.D	N.D
	Mo6	N.D	N.D
	Mo7	N.D	12.8
	Mo8	N.D	N.D
Gunsan (Gu)	Gu1	N.D	9.3
	Gu2	N.D	7.7
	Gu3	N.D	N.D
	Gu4	N.D	N.D
	Gu5	N.D	22.1
	Gu6	N.D	28.5
	Gu7	N.D	N.D
	Gu8	N.D	N.D
Goheung (Go)	Go1	N.D	N.D
	Go2	N.D	N.D
	Go3	N.D	7.3
	Go4	N.D	N.D
	Go5	N.D	N.D
	Go6	N.D	N.D

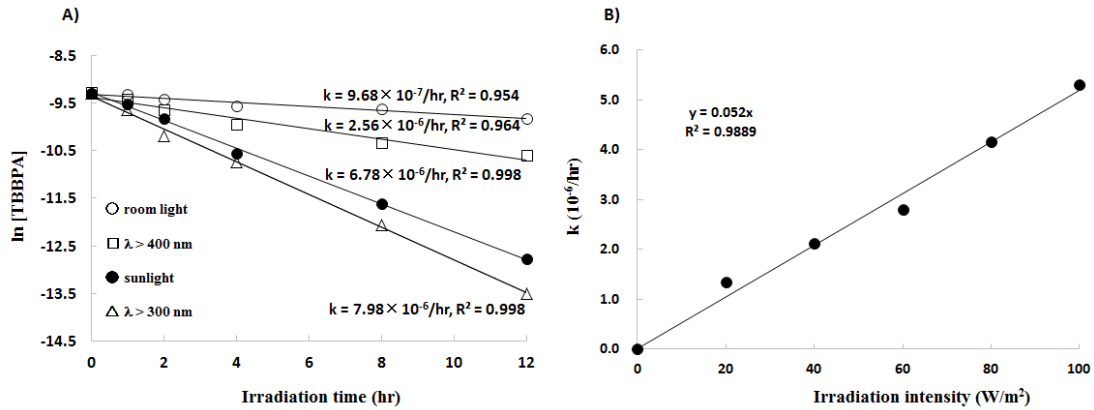


Fig. 3. A) Photodecomposition rates of TBBPA for room light, sunlight, UV-A, and visible irradiation (TBBPA 1.0 mM, pH 9.0). B) Influence of visible irradiation intensity on the photodecomposition rate.

어진다고 알려져 있다(Eriksson et al., 2004). 또한 Han et al.(2008)의 연구결과에 의하면 HA가 존재하는 알칼리 환경에서 TBBPA가 빠르게 산화 분해된다고 하였다. 본 실험결과, 모든 서남해 연안해역의 해수 중 TBBPA의 불검출 결과는 일반적으로 HA를 포함하며 약염기성 조건인 해수 중에서 TBBPA가 산화 분해된 결과라고 추론할 수 있다. 따라서 TBBPA의 산화분해 특성을 조사하기 위하여 다음과 같은 실험들을 진행하였다.

### 3.2. 광 조사에 의한 TBBPA 분해 속도

Fig. 3A)에 가시광선( $\lambda > 400$  nm), 자연광 조사, 그리고 UV-A( $\lambda > 300$  nm)에 의한 TBBPA의 광분해속도 결과를 나타내었다. 조사시간에 따른  $\ln[TBBPA]$ 의 감소가 직선관계를 나타냈고 상관계수( $R^2$ )는 0.95이상이었기 때문에 TBBPA의 분해반응속도를 1차반응이라 판단하였다. 광원 종류에 따른 광분해속도는 가시광선  $2.56 \times 10^{-6}/hr$ , 자연광  $6.78 \times 10^{-6}/hr$ , UV-A  $7.98 \times 10^{-6}/hr$ 로서 형광등에 의한 분해속도  $9.68 \times 10^{-7}/hr$ 에 비하여 2.7, 7.0, 8.2배 빨랐다. 실험에서 이용된 모든 광원에서의 TBBPA 농도는 조사시간 의존적으로 감소되었다.

12시간 UV-A에 의한 광조사 결과, TBBPA의 분해효율은 96%로 나타났다. UV-A에 의한 광조사는 가시광선보다 TBBPA의 광분해속도가 약 3배 빠르다. 그 이유는 빛의 파장이 짧을수록 빛의 에너지량이 증가하기

때문이다(Bilski et al., 2003). 한편, 자연광에는 1~4%의 자외선이 포함되어 있기 때문에 가시광선에 의한 분해속도보다 자연광 조사시 TBBPA의 광분해속도가 더욱 빨라지는 것으로 판단된다. 또한 조사세기가  $2.78 W/m^2$  밖에 되지 않은 형광등에 의한 광조사로도 TBBPA가 완만한 속도로 분해되는 것으로 나타났다. 빛의 세기가 TBBPA의 광분해 반응에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 20, 40, 60, 80,  $100 W/m^2$ 의 조사세기로 12시간 광조사한 결과, TBBPA의 분해속도는 조사세기의 존적으로 증가하는 것으로 나타났다(Fig. 3B)). 이와 같은 결과로부터 광원의 종류 및 빛의 세기가 TBBPA 분해속도에 영향을 미치며 조사세기가 증가할수록 TBBPA 분해반응속도가 더욱 빠르게 진행되는 것으로 판단된다.

### 3.3. HA 및 라디칼 소거제가 TBBPA의 광분해 반응속도에 미치는 영향

다수의 연구자들은 자연수계에는 빛 흡수성이 좋은 HA가 존재하고 그들이 유기화학물질의 광분해 반응에 중요한 역할을 한다고 보고하고 있다(Al-Rasheed and Cardin, 2003; Cooper, 1989; Michaelis et al., 1989). 따라서 수계에서 HA가 TBBPA의 광분해 반응속도에 미치는 영향을 검토하기 위하여 태양광선 중 약 45%를 차지하고 있는 가시광선으로 TBBPA를 조사하였다. HA가 존재하지 않는 실험조건에서 TBBPA의 광분해 반응속도는  $2.56 \times 10^{-6}/hr$ 이었고 0.25, 0.5, 1.0 mg/mL

**Table 3.** Effect of HA and radical scavengers on TBBPA photodecomposition rate(k)

HA concentration(mg/mL)	k ( $\times 10^{-6}$ /hr)	
	Addition of NaN <sub>3</sub> (20 mM)	Addition of thiourea (100 mM)
0	2.56	
0.25	3.85	
0.5	4.78	
1.0	6.98	0.13
		6.85

The samples in alkaline buffer(pH 9.0) were irradiated by visible light( $\lambda > 400$  nm)

의 농도로 HA를 첨가하면 각각 3.85, 4.78,  $6.98 \times 10^{-6}$ /hr로서 HA 농도 의존적으로 TBBPA 광분해 반응 속도는 증가하였다(Table 3). 한편, HA존재환경에서 유기화학물질의 광분해 반응을 일으키는 주요인자는 단일산소 ( $^1O_2$ ), OH 라디칼, superoxide 음이온 라디칼 등과 같은 활성산소종이라고 알려졌다(Frimmel et al., 1987; Haag et al., 1984; Vaughan and Blough, 1998; Zepp et al., 1977).

이러한 사실을 확인하기 위하여 HA와 TBBPA가 존재하는 염기성 용액에 OH 라디칼 소거제인 thiourea 또는 단일산소 소거제인 NaN<sub>3</sub>를 첨가하여 활성산소 소거제가 TBBPA 광분해 반응속도에 미치는 영향을 검토하였다. 소거제를 첨가하지 않은 광분해 반응속도( $6.98 \times 10^{-6}$ /hr)와 비교하여 OH 라디칼 소거제를 첨가한 조건에서는 그 분해반응속도의 변화는 거의 나타나지 않았다. 그러나 단일산소 소거제를 첨가한 실험에서는 약 98% 정도 감소되었다. 이러한 결과로부터 HA가 존재하는 환경조건에서 TBBPA의 광분해 반응에 영향을 미치는 주요 라디칼 인자는 단일산소로 추정된다.

**3.4. 태양광선 조사에 의한 TBBPA 분해반응 중 생성되는 라디칼 동정**

연안 자연수계에서의 TBBPA 광분해 반응기전을 검토하기 위하여 TBBPA와 HA를 포함한 알칼리성 용액을 태양광선으로 조사하여 ESR로 분석한 결과를 Fig. 4A)에 나타내었다. 이 스펙트럼은 2 종류의 스펙트럼이 혼합된 것으로서 하나는 1:2:1 비율로 3개 시그널로 이루어진 스펙트럼이며 이것의 hfc는  $a_{2H}=2.36G$ , g-값은 2.0056이었다. 이러한 ESR 정보는 가시광선( $\lambda > 400$

nm) 조사에 의하여 TBBPA와 HA를 포함하고 있는 알칼리성 용액으로부터 생성된 2,6-DBSQ $\cdot^-$ 와 일치하였다(Han et al., 2009). 다른 하나의 스펙트럼은 1:1의 비율로 2개 시그널로 구성되어졌으며 hfc는  $a_H=3.90G$ , g-값은 2.0048이었다. 혼합된 스펙트럼의 구성비는 2,6-DBSQ $\cdot^-$ 가 55%, g-값 2.0048 doublet 스펙트럼이 45%였다. Fig. 4A)의 실험조건에 단일산소 소거제인 NaN<sub>3</sub>를 첨가한 결과, 55%를 점유하고 있던 2,6-DBSQ $\cdot^-$ 의 스펙트럼이 사라지고 g-값 2.0048 doublet 스펙트럼만이 존재하였다(Fig. 4B)). 또한 NaN<sub>3</sub>를 대신하여 OH 라디칼 소거제인 thiourea를 첨가한 결과, Fig. 4B)의 결과와는 반대로 g-값 2.0048 doublet 스펙트럼이 사라지고 2,6-DBSQ $\cdot^-$ 의 스펙트럼만이 존재하였다(Fig. 4C)). 한편, 몇몇 연구자들은 2가 금속이온이 함유된 용액을 UV-A로 조사하면 펜톤반응에 의하여 OH 라디칼이 생성되어진다고 보고하고 있다(Kiwi et al., 1993; Rush and Bielski, 1985). 이러한 결과와 고찰로부터, 2,6-DBSQ $\cdot^-$  스펙트럼의 생성반응에는 단일산소가, g-값 2.0048 doublet 스펙트럼의 생성반응에는 OH 라디칼이 관여하고 있을 것으로 판단된다. Fig. 4의 실험을 통해서 태양광선 조사에 의한 TBBPA의 광화학적 분해반응 결과로 2개의 스펙트럼이 혼합된 스펙트럼이 생성되는 것을 확인하였다. 이러한 혼합 스펙트럼의 생성기전에 영향을 미치는 태양광선의 파장영역을 검토하기 위하여 UV-A ( $\lambda > 300$  nm), 가시광선( $\lambda > 400$  nm) 파장영역으로 분리하여 TBBPA를 광조사하였다.

Fig. 5는 그 결과를 나타내었다. UV-A 조사시에는 1:2:1 비율의 3개 시그널로 구성된 2,6-DBSQ $\cdot^-$ 의 스펙트럼과 1:1 비율의 g-값 2.0048 doublet 스펙트럼이 혼

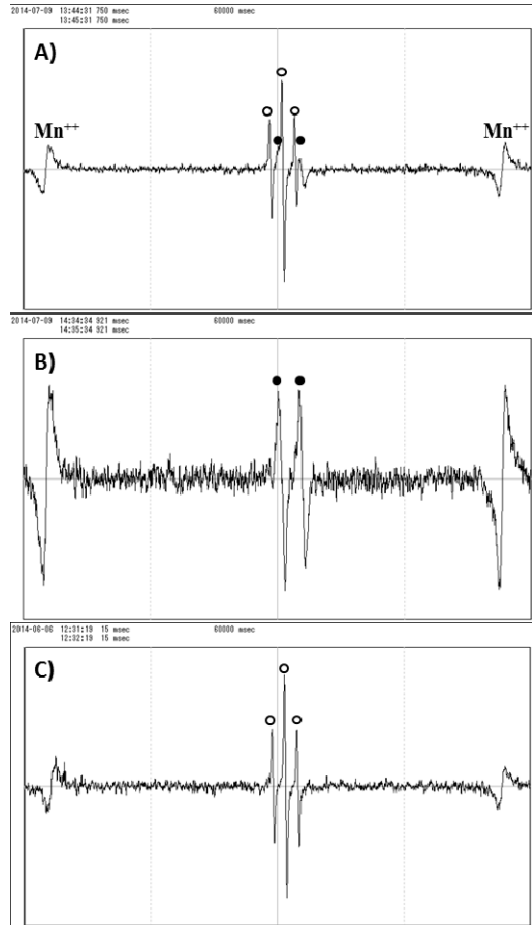
합된 스펙트라가 나타났고 Fig. 4A)의 결과와 일치하였다(Fig. 5A)). 가시광선에 의한 실험결과, g-값 2.0048 doublet 스펙트럼이 사라지고 2,6-DBSQ<sup>-</sup>의 스펙트럼만이 존재하였으며 Fig. 4C)의 결과와 일치하였다(Fig. 5B)). 이러한 결과로부터, 태양광선에 포함된 UV-A는 TBBPA를 광분해하고 분해과정에서 OH 라디칼에 기인한 g-값 2.0048 doublet 스펙트럼이 생성될 수 있다고 판단된다.

### 3.5. 태양광선 조사시간 및 HA의 첨가 농도 변화에 의한 ESR 스펙트라의 강도 변화

Fig. 4A)의 ESR 실험 결과로부터 동정된 2,6-DBSQ<sup>-</sup>의 스펙트럼과 g-값 2.0048 doublet 스펙트럼의 UV-A 광조사 시간에 따른 변화를 Fig. 6A)에 나타내었다. g-값 2.0048 Doublet 스펙트럼은 조사시간 10분까지 조사시간 의존적으로 스펙트럼의 강도가 증가하였다. 그 후, 조사시간 30분까지 스펙트럼 강도를 유지하였으나 강도는 약했다. 상대적으로 2,6-DBSQ<sup>-</sup>의 스펙트럼의 강도는 조사시간 의존적으로 크게 증가하고 조사시간 15분에 정점에 도달한 후, 서서히 감소되었다. 또한, 2,6-DBSQ<sup>-</sup>의 스펙트럼은 조사시간 10분까지 HA 농도 의존적으로 스펙트럼의 강도가 증가하였다(Fig. 5B)). 한편, Han (2008)은 가시광선에 의한 HA의 광조사 실험으로부터 HA 농도 의존적으로 단일산소의 생성량도 증가한다고 보고하였다. 따라서, HA의 농도 변화에 따른 2,6-DBSQ<sup>-</sup>의 스펙트럼의 강도 변화는 HA의 광조사에 의한 단일산소의 생성량 차이에서 기인한다고 판단된다. 그리고 조사시간 10분 이후의 2,6-DBSQ<sup>-</sup>의 스펙트럼은 HA 농도가 높을수록 그 감소속도가 빨라지는 경향을 보였다(Fig. 6B)). 이러한 결과는 HA의 농도 의존적으로 단일산소 생성량이 많아지고 단일산소와 TBBPA의 반응에 의한 2,6-DBSQ<sup>-</sup>의 생성속도보다 분해속도가 더욱 빠르게 진행되기 때문이라 판단된다.

## 4. 결론

한국 서남해 연안해역에서의 TBBPA 노출 농도는 해수의 거의 모든 시료에서 불검출되었다. 그러나, 퇴적물에서의 노출농도는 N.D~50.0 ng/g-dry wt 였으며 대



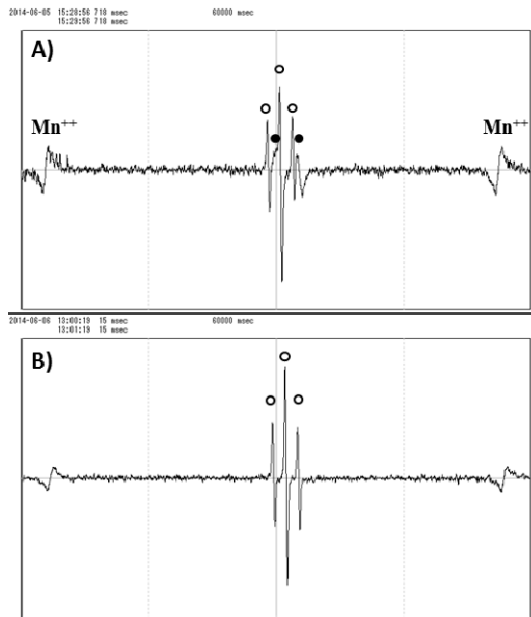
**Fig. 4.** ESR spectra generated in the presence of humic acid suspensions (1.0 mg/mL) include 1.0 mM TBBPA (A, pH 9.0) during solar light irradiation (5 min), B) is same as A in the presence of 20 mM sodium azide, and C) is same as A in the presence of 100 mM thiourea. The triplet signal of spectrum A and C is marked with empty circles (○,  $a_{2H}=2.36G$ , g value = 2.0056, 55%). The doublet signal of spectrum A and B is marked with filled circles (●,  $a_{1H}=3.90G$ , g value = 2.0048, 45%).

불산업단지 및 배후 산업시설이 발달한 목포연안의 퇴적물에서 산업시설이 없는 연안해역(고흥)에서보다 높게 나타났다. 또한 HA가 존재하는 알칼리 환경에서 태양광선 조사에 의한 TBBPA의 광분해 반응에는 단일산소와 OH 라디칼이 주요 활성산소종으로서 활동하였다. 단일산소와 TBBPA의 반응을 통하여 2,6-DBSQ<sup>-</sup>가 주요 반



응부산물로서 동정되었고 HA의 농도의존적으로 증가하였다. OH 라디칼과 TBBPA의 반응으로 생성되는 주요 반응부산물은 g-값 2.0048 doublet 스펙트럼을 가진

것으로 확인되었다. 본 연구결과를 통하여 알칼리성 환경의 자연연안수계에 존재하는 TBBPA는 태양광선에 의한 조사에 의하여 2,6-DBSQ·과 미동정물질(g-값 2.0048 doublet 스펙트럼)로 광화학적 분해가 진행되는 것으로 판단된다. 이러한 광화학적 분해 반응 과정을 통하여 TBBPA는 자연수계에서 최종적으로 무기화 되어 질 것으로 추정된다.



**Fig. 5.** ESR spectra generated in the presence of humic acid suspensions(1.0 mg/mL) include 1.0 mM TBBPA(A, pH 9.0) during UV-A irradiation(5 min,  $\lambda > 300$  nm), B) is same as A during visible light irradiation(5 min,  $\lambda > 400$  nm). The triplet signal of spectrum A and B is marked with empty circles( $\circ$ ,  $a_{2H}=2.36G$ , g value =2.0056). The doublet signal of spectrum A is marked with filled circles( $\bullet$ ,  $a_H=3.90G$ , g value=2.0048).

감사의 글

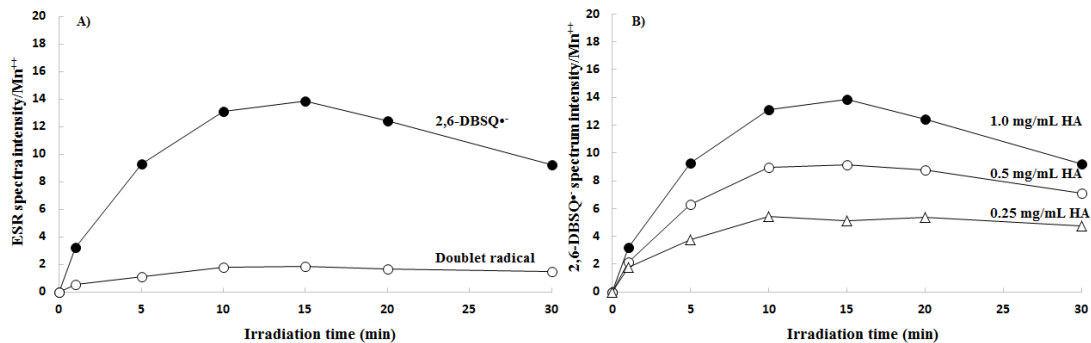
본 연구는 한국연구재단 기본유형II (과제번호 NRF-2010-0023723)의 지원에 의하여 수행되었기에 감사드립니다.

REFERENCES

Alaee, M., Arias, P., Sjodin, A., Bergman, A., 2003, 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.

Al-Rasheed, R., Cardin, D. J., 2003, Photocatalytic degradation of humic acid in saline waters. Part 1. Artificial seawater: influence of  $TiO_2$ , temperature, pH, and air-flow, *Chemosphere*, 51, 925-933.

Barontini, F., Marsanich, K., Petarca, L., Cozzani, V., 2005, Thermal degradation and decomposition products of electronic boards containing BFRs, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 4186-4199.



**Fig. 6.** A) Intensity of ESR spectra generated in the presence of humic acid suspensions(1.0 mg/mL) include 1.0 mM TBBPA(pH 9.0) during UV-A irradiation( $\lambda > 300$  nm), and B) Effect of HA concentration on the ESR signal intensity(1.0 mM TBBPA, pH 9.0).

- Bilski, P., Burkhart, J. G., Chignell, C. F., 2003, Photochemical characterization of water samples from Minnesota and Vermont sites with malformed frogs: potential influence of photosensitization by singlet molecular oxygen( $^1O_2$ ) and free radicals on aquatic toxicity, *Aquatic toxicology*, 65, 229-241.
- BSEF, 2008, An introduction to bromine, [http://www.bsef.com/docs/BSEF\\_Bromine\\_intro.pdf](http://www.bsef.com/docs/BSEF_Bromine_intro.pdf).
- Canonica, S., Jans, U., Stemmler, K., Hoigne, J., 1995, Transformation kinetics of phenols in water: Photo-sensitization by dissolved natural organic material and aromatic ketones, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1822-1831.
- Cooper, W. J., 1989, Sunlight induced photochemistry of humic substances in natural water: major reactive species, *Adv. Chem. Ser.*, 219, 332-362.
- Cynthia, A., de Wit, 2002, An overview of brominated flame retardants in the environment, *Chemosphere*, 46, 583-624.
- Eriksson, J., Rahm, S., Green, N., Bergman, A., Jakobsson, E., 2004, Photochemical transformations of tetrabromobisphenol A and related phenols in water, *Chemosphere*, 54, 117-126.
- Fackler, P., 1989, Determination of the biodegradability of tetrabromobisphenol A in soil under aerobic condition, Springborn Life Sciences, Inc. Wareham, MA.
- Federica, B., Valerio, C., Katia, M., Vittoria, R., Luigi, P., 2004, An experimental investigation of tetrabromobisphenol A decomposition pathways, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72, 41-53.
- Frimmel, F. H., Bauer, H., Putzlen, J., Murasecco, P., Braun, A. M., 1987, Laser flash photolysis of dissolved aquatic humic material and the sensitized production on singlet oxygen, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 541-545.
- Haag, W. R., Hoigné, J., Gassman, E., Braun, A. M., 1984, Singlet oxygen in surface waters- Part II: quantum yields of its production by some natural humic materials as a function of wavelength, *Chemosphere*, 13, 641-650.
- Han, S. K., 2008, A study on generative characteristics of radicals in aqueous solutions of humic acids using electron spin resonance, *J. Environ. Sci.*, 17(6), 671-677.
- Han, S. K., Bilski, P., Karriker, B., Sik, R. H., Chignell, C. F., 2008, Oxidation of Flame Retardant Tetrabromobisphenol A by Singlet Oxygen, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 166-172.
- Han, S. K., B. Sik, R. H., Motten, A. G., Chignell, C. F., Bilski, P., 2009, Photosensitized oxidation of tetrabromobisphenol A by humic acid in aqueous solution, *Photochem. Photobiol.*, 85(6), 1299 - 1305.
- IPCS, 1997, Flame Retardants: A General Introduction, Environmental Health Criteria 192, WHO Geneva.
- Jang, S. K., Shin, S. K., Kim, J. S., 2001, Analytical methods and characteristics of brominated flame retardants in environments, *Anal. Sci. Technol.*, 14(5), 83A-108A.
- Kim, S. T., Shin, S. K., Hwang, S. R., Rhee, W. S., Kim, J. Y., Joung, Y. H., Na, J. K., Jang, J. Y., Kim, J. H., Rhee, S. M., 2002, A study on the development of analytical method for unregulated trace organic pollutants (IV), *NIER*, 24, 43-55.
- Kim, Y. B., Lee, S. H., Chung, Y., 2005, Monitoring of brominated flame retardants (BFRs) for the management of their contamination in environments, *Environ. Impact Ass.*, 14(2), 83-96.
- Kiwi, J., Pulgarin, C., Peringer, P., Gratzel, M., 1993, Beneficial effect of homogeneous photo-fenton pretreatment upon the biodegradation of anthraquinone sulfonate in wastewater treatment, *Appl. Catal. B*, 3, 85 - 91.
- 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., Chung, G. Y., 2008, Current status of brominated flame fetartants (BFR) and polybrominated dibenzo-p-dioxins and furans (PBDDs/PBDFs), *Anal. Sci. Technol.*, 21(6), 443~458.
- Lambropoulou, D. A., Sakkas, V. A., Albanis, T. A., 2002, Headspace solid phase microextraction for the analysis of the new antifouling agents Irgarol 1051 and Sea nine 211 in natural waters, *Analytica Chimica Acta*, 468, 171-180.
- Lambropoulou, D. A., Sakkas, V. A., Albanis, T. A., 2003, Determination of antifouling compounds in marine sediments by solid-phase microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatography A*, 1010, 1-8.

- Michaelis, W., Richnow, H. H., Jenisch, A., 1989, Structural studies of marine and riverine humic matter by chemical degradation, *Sci. Total Environ.*, 8(1-2), 41-50.
- NIER, 2006, Environmental risk assessment of brominated flame retardants : Focus on PBDEs and TBBPA(II), 58, 66-67.
- Ohko, Y., Ando, I., Niwa, C., Tatsuma, T., Yamamura, T., Nakashima, T., Kubota, Y., Fujishima, A., 2001, Degradation of bisphenol A in water by TiO<sub>2</sub> photocatalyst, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 2365-2368.
- Ohta, S., Ishizuka, D., Nishimura, H., Nakao, T., Aozasa, O., Shimidzu, Y., Ochiai, F., Kida, T., Nishi, M., Miyata, H., 2002, Comparison of polybrominated diphenyl ethers in fish, vegetables, and meats and levels in human milk of nursing women in Japan, *Chemosphere*, 46, 689-696.
- Rush, J. D., Bielski, B. H., 1985, Pulse radiolytic studies of the reactions of HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup> with Fe(II)/Fe(III) ions. Their activity of HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup> with ferric ion and its implication on the occurrence of the Haber-Weiss reaction, *J. Phys. Chem.*, 89, 5062-5066.
- Vaughan, P., Blough, N. V., 1998, Photochemical formation of hydroxyl radical by constituents of natural waters, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2947-2953.
- Watanabe, I., Sakai, S. I., 2003, Environmental release and behavior of brominated flame retardants, *Environ. Int.*, 29, 665-682.
- Yao, Y., Kakimoto, K., Ogawa, I., Kato, Y., Hanada, Y., Shinohara, R., Yoshino, E., 1997, Photodechlorination pathways of non-ortho substituted PCBs by ultraviolet irradiation in alkaline 2-propanol, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 59, 238-245.
- Zepp, R. G., Wolfe, N. L., Baughmann, G. L., Hollis, R. C., 1977, Singlet oxygen in natural waters, *Nature*, 267, 421-423.