

재활용 아미노산을 이용한 1,2-Dichloroethane의 무독화와 EDTA 유사체의 합성

안태호 · 김진연 · 김정 · 방정환* · 최상원** · 김남정***,†

서남대학교 화학과, *서남대학교 환경보건학과
전남대학교 화학시스템공학과, *삼육대학교 화학과

Detoxification of 1,2-Dichloroethane and the Synthesis of EDTA Analog from Hydrolyzed Amino Acids

Tae-Ho Ahn, Jin-Yeon Kim, Jeong Kim, Jeong-Hwan Bang*,
Sang-Won Choi**, Nam Jeong Kim***,†

Department of Chemistry, Seonam University, Namwon, Chonbuk 590-711, Korea

*Department of Environmental Health, Seonam University, Namwon, Chonbuk 590-711, Korea

**Department of Chemical System Engineering, Chonnam University, Yosu, Chonnam 550-749, Korea

***Department of Chemistry, Sahmyook University, Seoul 139-742, Korea

Received July 30, 2009/Accepted December 31, 2009

Detoxification of 1,2-dichloroethane was carried out using hydrolyzed amino acids recycled from the waste of slaughterhouses. An analogue EDTA was obtained from the reaction between one of above products and chloroacetic acid. An analog of NTA was synthesized from the reaction between amino acid and chloro-acetic acid. Both analogues of EDTA and NTA are useful as a chelating agent for stabilizing heavy metals.

Key words: Detoxification, 1,2-dichloroethane, hydrolyzed amino acids, EDTA, chelating agents

1. 서 론

1,2-dichloroethane(DCE)과 같은 염소계 지방족 화합물은 북미, 유럽, 그리고 세계 여러 곳에서 수질 오염의 원인 물질로 자주 검출이 되어 주목을 끌고 있다. 1,2-dichloroethane를 포함한 염소계 지방족 화합물은 산업계에서 용매로 광범위하게 사용되고, 금속세정, 페인트 박리, 드라이클리닝, 가정용 소비재의 제조 등의 분야에서 많이 사용되고 있다.¹⁾ 1994년에 미국에서 생산된 DCE의 양은 거의 1600만톤으로 추산되었다.²⁾ DCE는 염화비닐, 사에틸납, 에틸렌디아민, 그리고 에틸렌글라이콜(부동액)의 합성의 중간물질로 사용되며, 카페인과 향료의 추출, 고무, 유지, 도장의 용매 등으로 광범위하게 사용된다. 이들 화합물 들은 방향족 탄화수

소와 함께 유독성 물질로 분류되며 난분해성으로 지표수나 지하수 중에 많이 존재하게 되어 BOD 유발이나 부영양화 원인 물질과는 다른 새로운 환경문제를 야기하고 있다. 이러한 DCE에 의한 환경오염이 인체에 미치는 효과는 잘 알려져 있다. DCE는 순환기와 호흡기 질환을 유발하고, 신경계에 악영향을 미치며 더군다나 발암 의심 물질로 분류되고 있다. 이러한 유해성 때문에 세계 각국에서는 DCE를 우선오염물질로 규정하고 있으며 우리나라에서도 휘발성 유기화합물 규제 제품 및 물질로 규정하여 관리하고 있다.³⁾

이러한 이유로 물이나 토양으로부터 DCE를 분해하거나 제거하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 흡착이나 추출⁴⁾, 호기성 또는 혐기성 분해⁵⁾, 철을 이용한 화학적 환원⁶⁾, 광화학적 산화⁷⁾, 그리고 전기화학적 방법 등

†To whom correspondence should be addressed.

Tel: 82-2-3399-1701, E-mail: kimnj@syu.ac.kr

이 연구되어지고 있다. 호기성 또는 혐기성 미생물에 의한 분해 방법은 시간이 오래 걸리며 방해효과가 있는 단점이 있으며 철에 의한 환원은 느리며 주로 토양 개선 목적에 사용된다. UV를 이용한 광화학적 산화는 지방족 탄화수소를 분해할 수 없으며 UV와 함께 오존, 과산화 수소, Fenton 시약, 그리고 옥살산 착물 등을 사용하여야 한다. 그러나 이러한 방법은 용존산소의 제약, 비싼 시약의 사용, 고비용, 부산물 등의 문제점이 있다.

따라서 본 연구에서는 값싼 도축 산업폐기물에서 얻은 아미노산과 chloroacetic acid를 이용하여 DCE를 제거하는 방법을 개발하고자 한다. 아울러 반응 중에 생성된 NTA와 EDTA 유사체는 토양 중의 중금속을 안정화하는 목적에도 사용할 수 있다.

2. 실험

2.1. 측정기기 및 시약

수소 핵자기 공명 스펙트럼($^1\text{H NMR}$)은 JEOL LTD-300-spectrometer(300 MHz)를 이용하여 얻었고 chemical shift는 TMS를 내부 표준물질로 사용하였으며 δ (ppm) 값으로 표시하였다. TLC plate는 kieselgel 60F-254를 이용하였고 ESI-MS는 Mariner(Perseptive Biosystem, USA)를 이용하였다. 실험에서 사용된 대부분의 시약들은 Aldrich와 TCI Co.에서 구입하여 사용하였다.

2.2. 화합물의 합성

2.2.1. 1a-의 합성

2당량의 amino acid를 물 100 ml에 녹인 후, 1당량의 1,2-dichloroethane과 2당량의 NaOH를 가한 후

40~50°C 온도를 유지 하면서 24 hr 교반하였다. 교반 후 pH를 산성조건으로 맞추기 위하여 HCl(aq)을 가한 후 물을 감압 증류한 후 methanol을 가하여 결정화 하였다.

2.2.2. NTA 유사체(화합물 2a)의 합성

Amino acid를 물에 녹인 후 3당량의 NaOH를 첨가한 후 이어서 2당량의 chloroacetic acid를 넣었다. 24 시간 교반 후 상기와 같은 방법으로 결정화 하였다.

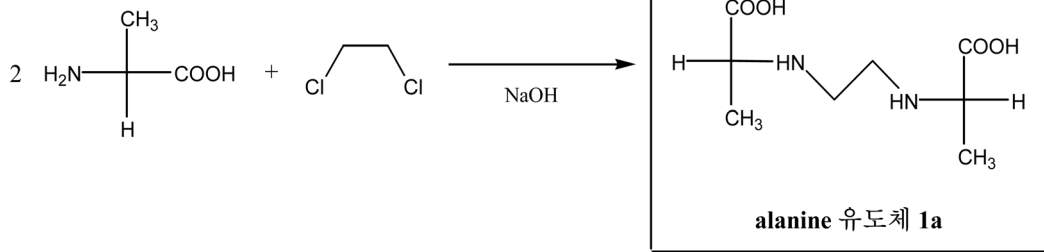
2.2.3 EDTA 유사체(화합물 3a)의 합성

상기에서 얻어진 1a를 다시 물과 NaOH 2당량을 가하여 녹인 후 2당량의 chloroacetic acid를 동시에 첨가했다. 24시간 교반 후 pH를 산성으로 맞춘 후 감압 증류 하였다. 이어서 methanol을 가하여 결정화 하였다.

3. 결과 및 고찰

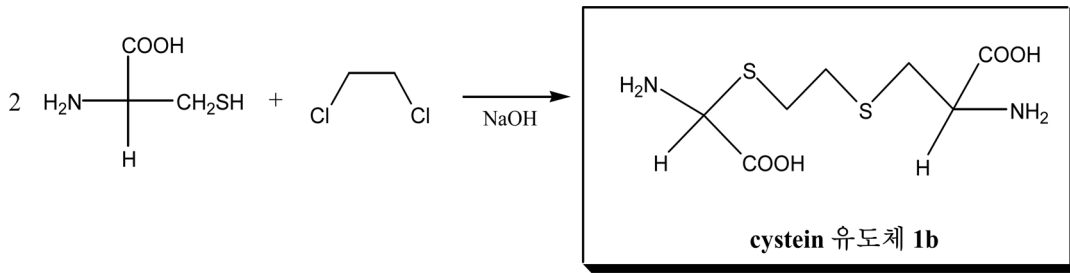
3.1. 1,2-dichloroethane과 amino acid와의 반응 (무독성화 반응)

2당량의 alanine을 수용액에서 녹인 후 1,2-dichloroethane과 반응 시켜서 amino 기가 치환된 alanine 유도체 1a를 얻었다. 간단한 아미노산인 alanine과의 반응에서, 1.5 ppm 근처에서 methyl기의 흡수띠가 관찰되었고 3.5 ppm에서 N에 결합된 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 의 흡수띠가, 3.98 ppm에서 alanine 키랄 센터의 1개의 proton이 다중선으로 나타남으로써 합성을 확인하였으며 또한 질량분석(ESI-MS)에 의하여 분자량 205임을 측정하였다.



Cystein의 경우 amino기 친핵체보다 sulfur의 친핵도가 크므로 sulfur에 의한 1,2-dichloroethane의 치환반

응이 우세하리라 예측하였고 그 결과 황이 결합된 화합물 1b를 얻을 수 있었다.

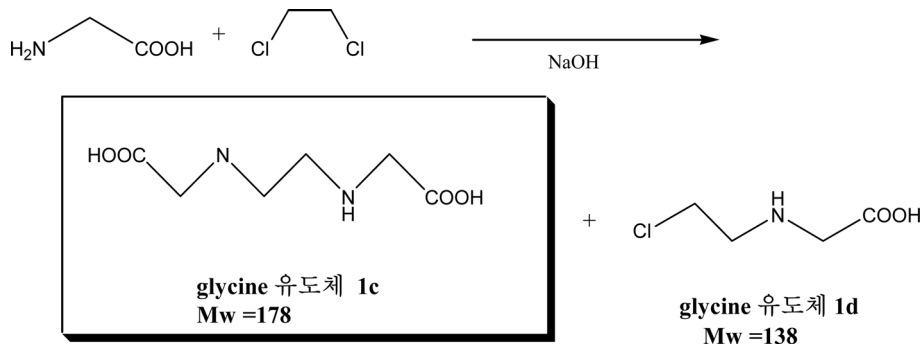


0.7 ppm에서 S-CH₂-CH₂-S의 흡수띠가 단일선으로 관측되었으며 1.0 ppm에서 chiral center에 이웃한 -CH₂의 흡수띠가 다중선으로 나타났다, 2.1 ppm에서 chiral center의 1개 proton이 사중선으로 나타났고 3.3 근처에서 -NH₂의 피크가 나타남으로써 합성을 확인하였고 ESI-MS에 의해 분자량 269임을 측정하였다.

가장 간단한 아미노산인 glycine의 경우 alanine보다는 반응성이 약하여 혼합된 유도체가 얻어졌다. 그 이유는 alanine의 경우 inductive효과에 의해 methyl기가 전자를 밀어주어 amino기의 친핵도가 증가하지만,

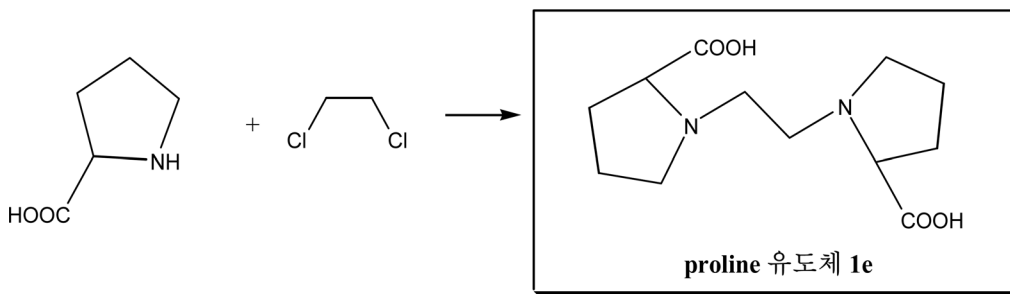
glycine의 경우는 이러한 효과가 없어서 혼합된 유도체 1c와 1d가 얻어진 것으로 판단된다. ¹H-NMR spectrum에서도 혼합된 흡수띠의 spectrum이 얻어졌다.

2당량의 glycine이 dichloroethane과 결합시 ¹H-NMR에서 2개의 단일선이 관측됨이 예상되었으나, 1개의 glycine만이 결합된 형태가 존재하여 Cl과 이웃한 -CH₂-와 N과 이웃한 -CH₂-사이에 짝지움 하여 2개의 3중선 흡수띠가 관측되었다. ESI-MS에서도 예상 분자량 178과 함께 base peak로 1개의 glycine이 결합된 형태의 분자량인 138이 나타났다.



고리형태의 아미노산인 proline의 경우도 2당량의 proline이 결합된 유도체 1e를 얻을 수 있었고 이들은

-N에 이웃한 -CH₂-CH₂의 단일선 흡수띠를 관측함으로써 확인하였다.



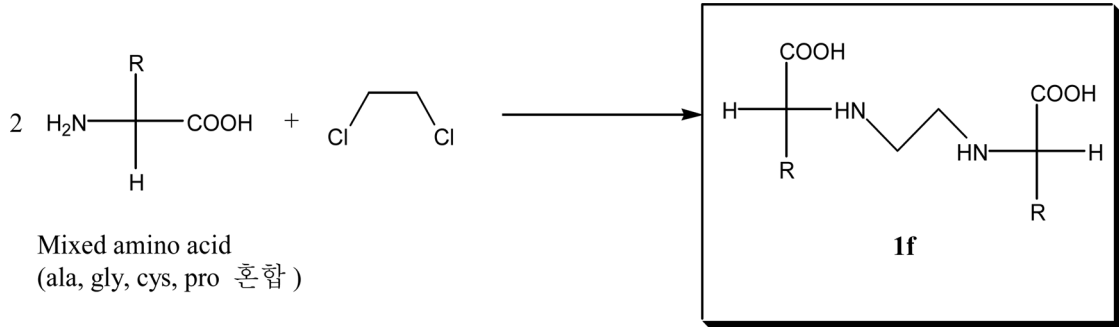
이상과 같은 결과로부터 닭 깃털을 염기 조건에서 가수 분해한 혼합된 아미노산과의 반응을 시도하였다.

혼합된 아미노산의 주성분은 glycine과 alanine, cysteine 그리고 proline이고 이들 amino acid와 di-

chloroethane의 반응을 확인하기 위해서는 dichloroethane의 Cl기가 amino기로 치환되어 N-CH₂의 흡수띠가 3.5ppm 근처에서 존재하여야 한다. 상기로부터 얻어진 amino acid 유도체(1a-1e)의 ¹H-NMR 흡수띠

를 토대로 혼합된 amino acid의 반응을 시도하여 화합물 1f를 얻었고, 복잡한 ¹H NMR 흡수띠로부터 3.5 ppm 근처의 Cl이 제거되고 amino기가 결합되어

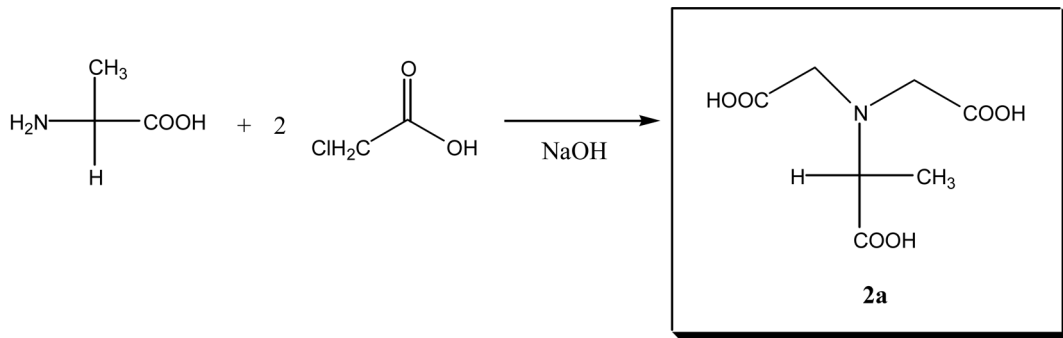
나타나는 -N-CH₂-의 흡수띠를 얻음으로써 반응을 확인하였다.



3.2. NTA 유사체(2a)의 합성

Alanine을 2당량의 chloroacetic acid와 염기 조건에

서 반응을 시도하였다.

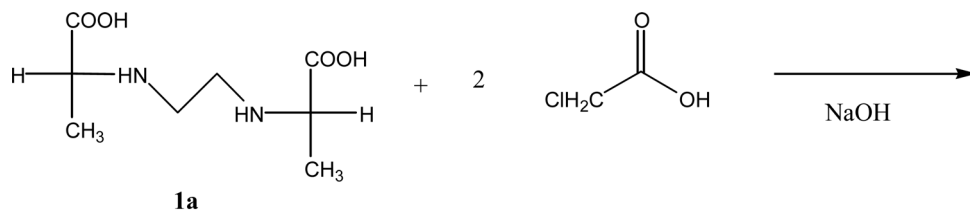


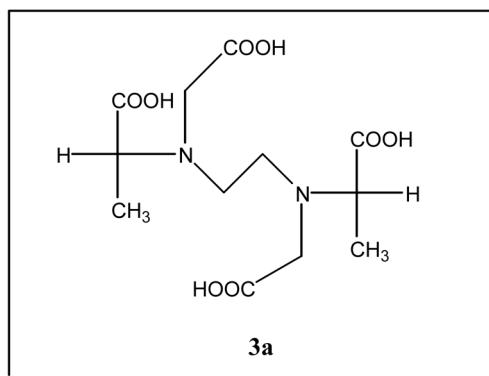
Analog of N,N'-substituted amino acid

그 결과 1당량이 결합된 형태와 2당량의 chloroacetic acid가 결합된 원하는 화합물(N,N'-disubstituted amino acid) 2a를 얻을 수 있었다. 3.9 ppm에서 4중선의 chiral 탄소의 ¹H 수소가, 3.6 ppm과 3.7 ppm에서 N-CH₂-의 흡수띠가 각각 단일선으로 나타났다. 1.49 ppm에서 -CH₃의 흡수띠가 관찰됨으로써 합성을 확인하였다.

3.3. EDTA 유사체(3a)의 합성

Amino acid와 dichloroethane과의 반응에서 얻어진 화합물 1a를 2당량의 chloroacetic acid와 반응시켜서 EDTA의 유도체를 합성하고자 하였다. 합성된 1a를 2당량의 chloroacetic acid와 반응시켜서 2종류의 화합물을 얻었으며 이를 ¹H-NMR로 확인하였다.





Analog of ethylene diamine tetraacetate

4. 결 론

값싸게 얻을 수 있는 폐기물로부터 생성된 아미노산을 이용하여 물속에 있는 1,2-dichloroethane을 무독성화 시킬 수 있는 방법을 개발하였다. 개별적으로 몇 가지 아미노산을 사용하여 DCE와 반응하는 것을 확인하였고 폐기물을 가수분해 한 아미노산 복합체를 사용하여도 같은 결과를 얻었다. 위 반응 생성물에 chloroacetic acid를 반응시켜 EDTA와 유사한 구조를 갖는 화합물을 합성하였다. 아울러 아미노산에 직접 chloroacetic acid를 반응시켜 NTA와 유사한 화합물을 합성하였다. 이 두 유사체는 킬레이트 시약으로 사용할 수 있으며 이를 토양에 적용하여 중금속을 안정화시키는 연구는 진행 중에 있다.

참고문헌

1. NRC, "Alternatives for Groundwater Clean-up. National Research Council", 1994, National Academy Press, Washington, DC.
2. ATSDR, "Toxicological Profile for 1,2-dichloroethane. Agency for Toxic Substances and Diseases Registry", 1999, US Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.
3. 환경부 고시 제 2004-141호.
4. Card, T., Corsi, R., Estimation of VOC emissions using the BASTE model, *Environ. Prog.* **1991**, 10(4), 290-299.
5. Friday, D., Prtier, R., Development of an immobilized micorobe bioreactor for VOC applications, *Environ. Prog.* **1991**, 10 (1), 30-39.
6. Johnson, T., Scherer, M., Tranyek, P., Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal, *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 30(8), 2634-2640.
7. Prager, L., Hartmann, E., New route of degradation of chlorinated ethylene exhaust gases from groundwater remediation, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2001**, 138 (2), 177-183.