

전자빔 공정에서 실험계획법을 이용한 살균제 Benomyl의 제거특성 및 독성평가

유승호 · 조일형^{†,*} · 장순웅^{*} · 이시진^{*} · 천석영^{*} · 김한래^{*}

한국원자력연구소 방사선연구원 · *경기대학교 환경공학과

(2008년 6월 2일 접수, 2008년 9월 2일 채택)

Decomposition Characteristics of Fungicides(Benomyl) using a Design of Experiment(DOE) in an E-beam Process and Acute Toxicity Assessment

Seungho Yu · Il-Hyoung Cho^{†,*} · Soon Woong Chang^{*} · Si-Jin Lee^{*} · Suk Young Chun^{*} · Han Lae Kim^{*}

Advanced Radiation Technology Institute, Korea Atomic Energy Research Institute

*Department of Environmental Engineering, Gyeonggi University

ABSTRACT : We investigated and estimated at the characteristics of decomposition and mineralization of benomyl using a design of experiment(DOE) based on the general factorial design in an E-beam process, and also the main factors(variables) with benomyl concentration(X_1) and E-beam irradiation(X_2) which consisted of 5 levels in each factor was set up to estimate the prediction model and the optimization conditions. At first, the benomyl in all treatment combinations except 17 and 18 trials was almost degraded and the difference in the decomposition of benomyl in the 3 blocks was not significant($p > 0.05$, one-way ANOVA). However, the % of benomyl mineralization was 46%(block 1), 36.7%(block 2) and 22%(block 3) and showed the significant difference of the % that between each block($p < 0.05$). The linear regression equations of benomyl mineralization in each block were also estimated as followed; block 1($Y_1 = 0.024X_1 + 34.1(R^2 = 0.929)$), block 2($Y_2 = 0.026X_2 + 23.1(R^2 = 0.976)$) and block 3($Y_3 = 0.034X_3 + 6.2(R^2 = 0.98)$). The normality of benomyl mineralization obtained from Anderson-Darling test in all treatment conditions was satisfied($p > 0.05$). The results of prediction model and optimization point using the canonical analysis in order to obtain the optimal operation conditions were $Y = 39.96 - 9.36X_1 + 0.03X_2 - 10.67X_1^2 - 0.001X_2^2 + 0.011X_1X_2(R^2 = 96.3\%$, Adjusted $R^2 = 94.8\%$) and 57.3% at 0.55 mg/L and 950 Gy, respectively. A Microtox test using *V. fischeri* showed that the toxicity, expressed as the inhibition(%), was reduced almost completely after an E-beam irradiation, whereas the inhibition(%) for 0.5 mg/L, 1 mg/L and 1.5 mg/L was 10.25%, 20.14% and 26.2% in the initial reactions in the absence of an E-beam illumination.

Key Words : E-beam Process, Design of Experiment(DOE), Fungicides, Benomyl, Decomposition and Mineralization, *V. Fischeri*, Toxicity

요약 : 본 연구는 전자빔 공정에서 실험계획법(design of experiment: DOE) 중 일반요인배치법(general factorial design)을 이용하여 2개 인자(X_1 : benomyl concentration(mg/L), X_2 : E-beam irradiation(Gy))를 토대로 요인(X_1 : benomyl concentration) 1에서 3개 수준(3 level: 0.5, 1 및 1.5 mg/L)와 요인(X_2 : E-beam irradiation) 2에서 6개 수준(6 level: 100, 800, 600, 400, 200 및 100 Gy)으로 구성된 3 블록(block) 실험조합에 따라 Benomyl의 분해(Y_1 : the % of decomposition), 무기화(Y_2 : the % of materialization) 및 독성평가(acute toxicity assessment)를 수행하였다. 우선 HPCL 분석에 의한 Benomyl에 분해특성은 처리조합(treatment combination) 3 블록(block)의 17 및 18번을 제외한 모든 실험조건에서 100% 분해되었고 등분산(equal variance) 조건에서 일원분산분석(one-way ANOVA)결과 수준 간 유의한 차이가 없었다($p > 0.05$). 전자빔 조사에 의한 Benomyl에 무기화(materialization) 특성은 각 3개의 처리조합에서 평균 46%, 36.7% 및 22%의 제거효율을 나타냈고 각 조합에서 처리수준 간 예측식은 block 1($Y_1 = 0.024X_1 + 34.1(R^2 = 0.929)$), block 2($Y_2 = 0.026X_2 + 23.1(R^2 = 0.976)$) 및 block 3($Y_3 = 0.034X_3 + 6.2(R^2 = 0.98)$) 등의 1차 선형 회귀식을 만족하였다. 또한 Benomyl에 무기화(materialization)에 대한 Anderson-Darling 검정을 이용한 정규성(normality)을 만족하였다($p > 0.05$). 또한 무기화에 대한 반응에 대한 선형 및 비선형을 포함한 다중회귀분석(multi regression analysis)을 도출한 결과 다음과 같은 예측식 $Y = 39.96 - 9.36X_1 + 0.03X_2 - 10.67X_1^2 - 0.001X_2^2 + 0.011X_1X_2(R^2 = 96.3\%$, Adjusted $R^2 = 94.8\%$)을 도출하였다. 2가지 반응변수(X_1 : benomyl concentration(mg/L), X_2 : E-beam irradiation(Gy))에 의한 2차 반응표면 모형식 추정으로부터 정준분석을 통해 최적조건을 도출한 결과 Benomyl 초기농도(X_1) 0.55 mg/L, 전자빔 조사량 950 Gy에서 TOC 제거율 57.3%으로 나타났다. 마지막으로 *V. fischeri*를 이용한 Microtox™ modified 81.9% test을 이용하여 전자빔에 의한 Benomyl에 대한 급성 독성을 평가한 결과 전자빔 조사전 block 1의 0.5 mg/L에서 10.25%, block 2의 1 mg/L에서 20.14% 및 block 3의 1.5 mg/L에서 26.2%의 생물학적 방해(inhibition)작용이 발생하였으나 전자빔 조사 후 모든 조건에서 생물학적 방해영향을 나타나지 않았다.

주제어 : 전자빔 공정, 실험계획법, 살균제, benomyl, 분해, 무기화, 발광미생물, 생물독성

1. 서론

[†] Corresponding author

E-mail: cihyoung73@hanmail.net

Tel: 031-255-9739

Fax: 031-254-4905

Benomyl은 Methyl[1-[(butylamino)carbonyl]-1H-benzimidazol-

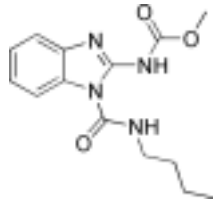
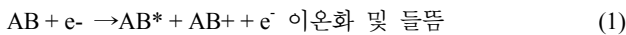


Fig. 1. Structures of Benomyl.

2-yl]carbamate)로 명명되어 1967년 처음 합성된 caramate계 농약으로 제조과정과 농약 살포시 직접 인체에 노출되고 있으며, 살균력이 높아 옥수수, 콩, 과일, 관사작물 및 잔디 등에 광범위하게 사용되고 있고, 국내에서는 농약 관리법상에 살균제로 등록되어 사용되고 있다.¹⁾

Benomyl의 LD₅₀값은 5~10 g/kg이고, 발암성의 증거는 없으나, 경구 복용시 reference dose(RfD)는 0.05 mg/kg-day으로 위해성이 높은 것으로 알려져 있다. Benomyl의 환경 중 동태는 자연계에서의 반감기가 35일 정도(토양의 특성에 따라 큰 차이가 있음) 비교적 짧으며 환경 내의 조건에 따라 여러 환경 매체간에 확산될 수 있으며, 인체 독성이 더 큰 물질로 변화될 수 있다. 또한 생물학적 농축지수(BCF: bioconcentration factor)는 290(물에 대한 용해도를 3.8 ppm으로 고려했을 경우) 정도(log kow = 2.12 or 3.11)로 생물학적 농축정도가 높지 않은 것으로 알려져 있다.²⁾

전자빔 조사를 이용한 Benomyl와 같은 난분해성 오염물질 처리 기작은 전자빔 가속기는 진공상태에서 전자총(cathode)으로부터 방출되는 전자를 고전압(약 1백만 볼트)을 이용하여 빛의 속도에 가깝게 가속시켜 높은 에너지의 전자빔을 생성하는 장치로서 가속된 전자가 물질에 의해 흡수될 때 형성된 이온 및 들뜬(excited) 상태의 분자들은 물이나 유기물에서 발생하는 자유라디칼과 함께 연속적인 화학반응을 일으키기 때문에 1차 산물(primary species or primary products)이라 한다. 이들 1차 산물들은 일반적으로 아주 불안정하고 연속반응을 일으킨다. 전자빔 가속기에 의해 가속된 전자빔이 분자나 화합물 혼합체에 방사될 때 그 혼합물은 에너지를 흡수한다. 이런 이온 혼합물의 상호작용으로부터 들뜬 상태의 분자, 자유 라디칼들이 생성된다. 전자빔 조사로 유도된 반응 메커니즘은 식 (1)~(4)와 같이 설명될 수 있다.^{3,4)}



가속된 전자자가 물에 조사될 때 전자적으로 들뜬 상태와 자유라디칼들이 생성된다. 전자가 용액에 조사된 약 10 초 후에 전자는 에너지를 잃게 되고 식 (5)와 같이 반응성

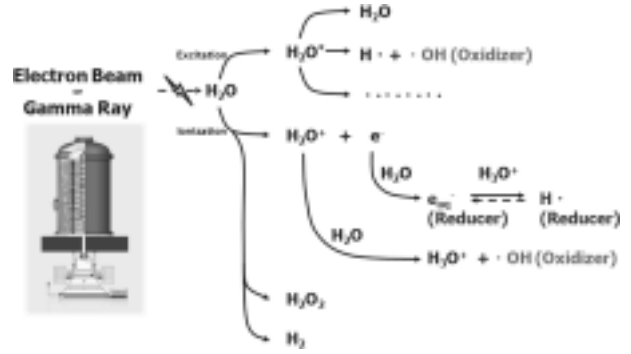
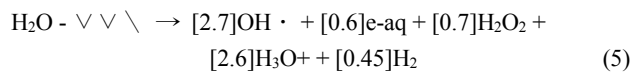


Fig. 2. Water radiolysis: Formation of free radical species in water by means of ionizing radiation.

이 높은 라디칼들을 생성한다.⁵⁾



전자빔 조사는 빛 광자(photon)하나가 한 가지 반응을 일으키는 광화학 반응과는 달리 고에너지 전자는 가지고 있는 에너지가 모두 사라질 때까지 수천가지의 반응을 일으킬 수 있다. 고에너지 전자의 화학반응으로의 전환 효율은 G-value로 정의된다. G-value는 그 시스템에서 100 eV의 에너지를 흡수할 때 생성되거나 소멸되는 라디칼, 들뜬 상태, 또는 다른 산물의 수이다.^{4,6)} 식 (5)에서 생성물들 중에서 가장 반응성이 강한 것은 산화제인 OH· (hydroxyl radical)과 환원제인 e_{aq}⁻(aqueous electron)와 H· (hydrogen radical)이다. 이 라디칼들은 반응성이 아주 커서 유기 오염물질들을 산화 또는 환원하여 분해한다. 최근에 경험적 모형연구(empirical simulation)인 실험 Model의 최적조건에 대한 규명과 중회귀식을 도출하는데 반응표면분석(Response Surface Analysis)의 많이 연구되어지고 있으며^{7~11)} 본 연구는 여러 가지 실험설계법 중 2개 인자에서 다양한 수준의 실험설계를 이용하여 수중에 존재하는 benomyl에 대한 통계학적인 분해특성을 파악하고 또한 잔류물질에 대한 생태학적 독성평가를 수행하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험장치 및 방사선 조사

실험에 사용된 Benomyl 농도는 0.5~1.5 mg/L로 제조하여 사용하였고, 방사선원은 한국원자력연구소에 보유하고 있는 Cobalt-60(방사능: 270 Ci, Paratomic, UK)를 이용하였다. 방사선 조사량은 조사시간에 비례하고 조사거리 에 반비례하며, 방사선원으로 사용되는 Co-60 방사선 동위원소의 반감기에 따라 그 조사량이 감소하는 특성이 있다. 이에 방사선 조사량은 한국원자력연구소에서 제작된 Co-60 방사선 동위원소 반감기에 따른 조사량 대비 조사기간, 거리표 근거로 하여 조사기간 및 그에 따른 거리를 정하여 실험하였다. 또한 방사선 조사는 125 mL 유리병을 이용하

Table 1. General full factorial design to assess the decomposition of Benomyl

Experiment design	Level of factor		
	A ₁ (1.5 mg/L)	A ₂ (1 mg/L)	A ₃ (0.5 mg/L)
B ₁ (1,000 Gy)	A ₁ B ₁	A ₂ B ₁	A ₃ B ₁
B ₂ (800 Gy)	A ₁ B ₂	A ₂ B ₂	A ₃ B ₂
B ₃ (600 Gy)	A ₁ B ₃	A ₂ B ₃	A ₃ B ₃
B ₄ (400 Gy)	A ₁ B ₄	A ₂ B ₄	A ₃ B ₄
B ₅ (200 Gy)	A ₁ B ₅	A ₂ B ₅	A ₃ B ₅
B ₆ (100 Gy)	A ₁ B ₆	A ₂ B ₆	A ₃ B ₆

Note: A: Benomyl concentration(mg/L)
B: E-beam irradiation(Gy)

여 head space 없이 시료를 채운 후 수행하였다.

2.2. 실험 및 분석방법

본 실험에 이용된 실험설계는 Table 1과 같이 2개 인자 (benomyl 농도(X₁), 전자빔 조사량(X₂))를 토대로 한 변수당 6회 교차비로 설계하였으며 수행 한 실험결과는 Computer program인 RSREG(SAS:statistical analysis system, SAS institute U.S.A), RSREG(STS:statistica 9.0, StatSort USA) for window를 이용하여 모델의 해석 및 구현을 수행하였다.

Benomyl 분석은 HPLC(HP 1050 series)를 이용하였고, Benomyl에 대한 전자빔 조사 후 무기화(mineralization)의 정도를 평가하기 위하여 용액의 TOC(Total Organic Carbon)을 측정하였다. 이의 측정은 Shi-madzu사의 TOC-5000A를 이용하여 분석하였다. 마지막으로 독성분석에 사용된 *V. fischeri*는 SDI사(Newark, USA)로 부터 구입하여 재조합 용액으로 활성화 시켜 3시간 이내에 사용하였다. 실험방법은 Microtox modified 81.9% test를 이용하였으며 Microbics Corp.(1992)의 방법에 따라 수행되었다. 제조합 용액에 의해 활성화된 *V. fischeri*를 15°C에서 5분과 15분 동안 희석된 처리 수에 노출시켰으며 Microtox Model 500 toxicity analyzer로 최종관찰점으로 발광량을 측정하였다. EC₅₀(%) Microtox-Omni software(Azur Corp., ver. 1.16) 로 계산되었다.

3. 결과 및 토론

3.1. Benomyl의 제거특성

실험설계에 따라 전자빔 조사에 의한 Benomyl의 분해 (decomposition)와 무기화(materialization) 결과는 다음 Table 2에 제시하였다. Table 1에서 제시된 일반요인배치법에 따라 초기 Benomyl의 농도(X₁)와 전자빔 조사량(X₂)을 요인으로 하고 반응값을 분해 %(R₁)와 무기화 %(R₂)로 하여 총 18회의 실험을 3 블록(block) 처리(treatment) 내에서 수행하였다. 우선 Benomyl에 분해에 대한 HPCL 분석결과 블록 3의 17 및 18번 처리조합 1.5 mg/L-100 Gy, 1.5 mg/L-200 Gy의 조건을 제외한 모든 실험순서에서 100% Benomyl가 제거되었다. 또한 전자빔 조사에 의한 Benomyl의 무

Table 2. Experimental design matrix for the two variables and two results

Blocks	Run	Factors		R ₁ ^c	R ₂ ^d	
		X ₁ ^a	X ₂ ^b		Y ₁ ^e	Y ₂ ^f
1	1	0.5	1000	100	49	55
	2	0.5	800	100	58	53
	3	0.5	600	100	48	49
	4	0.5	400	100	48	45
	5	0.5	200	100	39	39
	6	0.5	100	100	34	36
2	7	1	1000	100	50	49
	8	1	800	100	43	45
	9	1	600	100	38	40
	10	1	400	100	35	34
	11	1	200	100	30	27
	12	1	100	100	24	23
3	13	1.5	1000	100	37	33
	14	1.5	800	100	31	30
	15	1.5	600	100	25	25
	16	1.5	400	100	17	20
	17	1.5	200	99	11	14
	18	1.5	100	97	11	10

^a Benomyl concentration(mg/L), ^b E-beam irradiation(Gy), ^c Response 1 (decomposition %), ^d Response 2(TOC %), ^e Y₁(observed TOC %), ^f Y₂ (predicted TOC %)

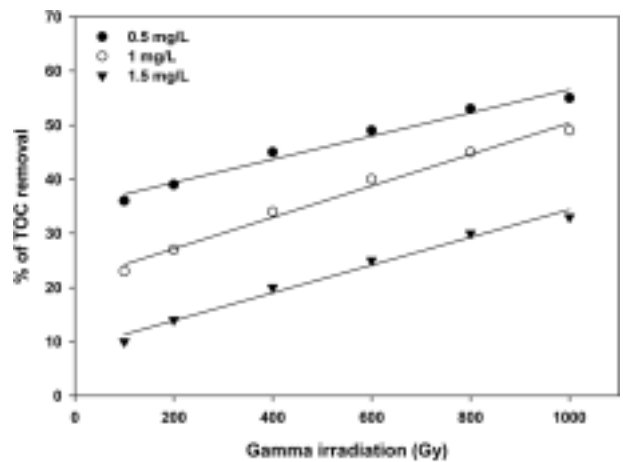


Fig. 3. The % of TOC removal in water by ionizing radiation listed in Table 2.

기화에 대한 결과는 반응(Response) 2에 제시하였다. 또한 Fig. 3에서 3개 블록 내에 요인배치 된 수준간의 처리의 결과를 제시하였다. 블록 1에서 초기 Benomyl의 0.5 mg/L에 대한 전자빔 조사량의 수준간 처리는 Y₁ = 0.024X₁ + 34.1 (R² = 0.929), 블록 2에서 초기 Benomyl의 1 mg/L에 대한 전자빔 조사량의 수준간 처리는 Y₂ = 0.026X₂ + 23.1 (R² = 0.976) 그리고 블록 3에서 초기 Benomyl의 1.5 mg/L에 대한 전자빔 조사량의 수준간 처리는 Y₃ = 0.034X₃ + 6.2 (R² = 0.98) 등의 1차 선형 회귀식을 만족하였다. 본 연구의 결과로부터

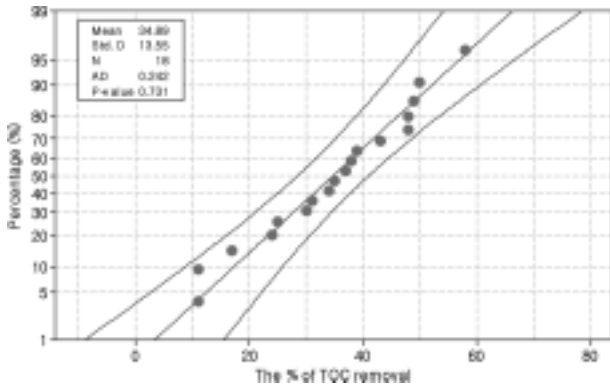


Fig. 4. Normality test of % of TOC removal to response listed in Table 2.

감마선 조사에 의한 Benomy1의 분해는 거의 100% 효율을 나타냈지만 무기화는 Benomy1의 초기농도와 감마선 조사량에 따라 많은 차이를 보였다. Yu⁵⁾ 등은 특히 감마선 조사량은 1,000 Gy 이상의 조사시 무기화 속도를 증가시키며 항생제(cefactor) 30 mg/L 농도대상으로 전자빔을 1,000 Gy에서 조사한 결과 거의 100%가 분해되었다고 보고하였다.

3.2. Benomy1의 무기화(materialization)에 대한 정규성 검정

전자빔 조사에 의한 Benomy1의 무기화에 대한 기술통계량을 통해 전체 실험의 중심, 산포 및 퍼짐정도에 따른 무기화에 대한 정규성을 수행하였다. 전체 실험을 통해 얻어진 평균(mean)은 TOC의 제거율이 35%이고 표준편차(standard deviation)은 14%으로 나타났다. 본 연구에서는 표본데이터의 경험적 누적분포함수와 데이터가 정규일 경우 판단할 수 있는 Anderson-Darling 검정을 통해 관측된 차이가 충분히 큰 경우 모집단이 정규분포를 따른다는 귀무가설을 기각하여 정규성을 Fig. 4와 같이 수행하였다. Fig. 4로부터 본 전자빔 조사에 의한 Benomy1의 무기화(TOC 제거율)은 p-값이 0.731으로 유의수준 알파(α) 0.05보다 크기 때문에 귀무가설을 채택함에 따라 정규분포를 만족하였다.

3.3. 일반요인배치법에 의한 예측식 수립

일반요인배치법에 따라 전자빔 조사를 통해 제거된 Benomy1의 TOC에 대한 1차 선형 및 2차 비선형을 포함한 반응모델식은 다음 아래와 같다. 도출된 반응 모델식은 결정계수(R^2)가 96.3%로 본 예측식을 잘 설명할 수 있으며 전체 모델에서 매개변수를 통해 추정된 다른 변수간 유의적 차이는 전자빔 조사(X_2)에서 나타났으며($P < 0.05$) 다른 매개변수에서는 유의적 차이가 없었다. Fig. 5는 Table 2에서 반응(response 2)에 대한 실측치와 예측값에 대한 적합선 분석을 한 결과 실측치와 예측값에 대한 매우 높은 신뢰도를 보여주고 있다.

$$Y = 39.96 - 9.36X_1 + 0.03X_2 - 10.67X_1^2 - 0.001X_2^2 + 0.011X_1X_2$$

$$(R^2 = 96.3\%, \text{ Adjusted } R^2 = 94.8\%) \quad (5)$$

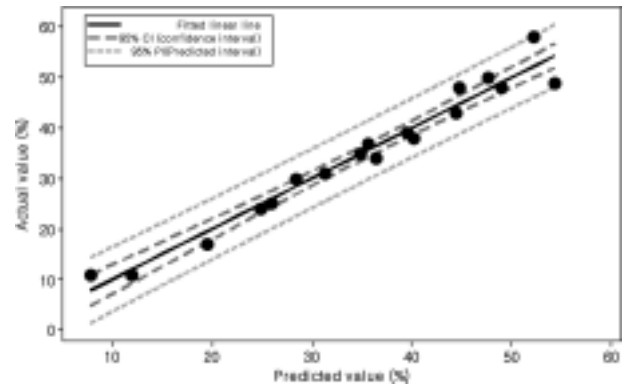


Fig. 5. Plots of observed vs. predicted values derived from the Model of Y. The fitted(solid) line based on 95% of confidence interval(long dash line) and 95% of predict interval(short dash line) is the regression line with the coefficient of determination $R^2 = 96.3\%$. The each point refer to the experiment under listed in Table 2.

3.4. Benomy1 무기화에 따른 최적조건 수립

Table 1과 2의 실험설계 조건에 따라 구해진 benomy1의 무기화는 식 (5)와 2차 반응표면식을 도출하였고 이에 따라 반응표면에 존재하는 최적점을 도출하기 위해서는 우선 3차원 반응표면 그래프와 2차원 등고선 그래프를 통해 인자들의 수준간의 반응정도를 파악하는 스크린 탐색이 필요하다. 대상오염물질을 Fig. 6에서 초기 Benomy1 농도

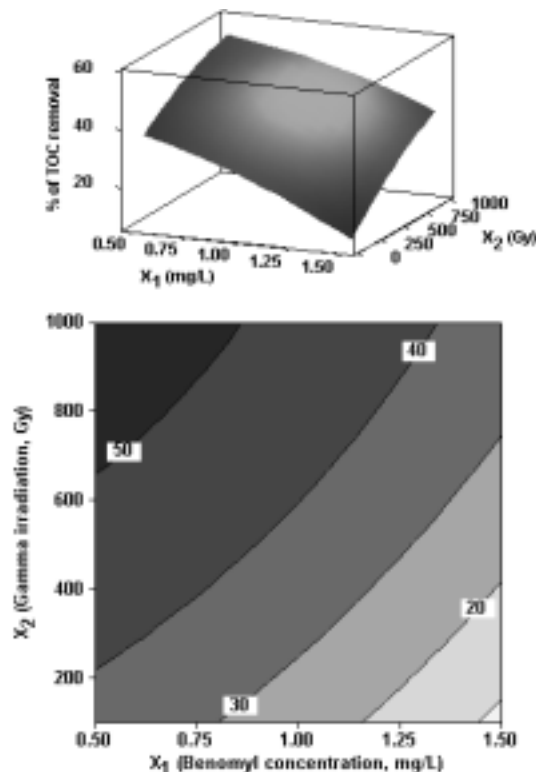


Fig. 6. Response surface contour plot(2D) of TOC removal(%) in Decoded value. The contour plots represent the effect of the significant variables and their interaction in the response variable.

가 0.5 mg/L에서 0.8 mg/L 농도 구간과 전자선 조사량 700 Gy에서 1,000 Gy 구간에서 최적의 Benomyl의 TOC 제거율이 나타났다. 따라서 이 조건에서 우리가 원하고자 하는 최적의 조건이 될 것이다. 최근 환경분야에서 조 등^{7~10)}은 여러 가지 실험계획법(예; 중심합성설계, 박스-벤켄법 등)을 염색폐수, 축산폐수에 적용하여 최적의 촉매주입량 및 최적효율을 도출하는 연구를 수행하였다. 본 연구는 따라서 조 등의 최적의 도출방법에 따라 정준분석을 수행하여 최적의 조건을 수립하였다.

Benomyl의 무기화에 대한 최적의 조건을 도출하기 위해서는 2차 반응표면 모형식이 추정하여 반응변수를 최적화하는 최적공정조건(optimal response condition)을 구할 수 있다. 본 연구에서 초기 Benomyl의 농도(X_1)와 전자빔 조사량(X_2) 등 독립변수의 수가 2인 경우로 다음 식 (6)과 같이 2차 반응표면 모형식을 도출할 수 있으며 그 때 도출된 식은 앞서 설명했듯이 식 (5)에 제시하였다.

$$\hat{y} = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 x_1 + \hat{\beta}_2 x_2 + \hat{\beta}_{11} x_1^2 + \hat{\beta}_{22} x_2^2 + \hat{\beta}_{12} x_1 x_2 \quad (6)$$

위 식을 행렬을 이용하여 간략히 바꾸어 쓰면

$$\hat{y} = \hat{\beta}_0 + (x_1, x_2) \begin{bmatrix} \hat{\beta}_1 \\ \hat{\beta}_2 \end{bmatrix} + (x_1, x_2) \begin{bmatrix} \hat{\beta}_{11} & \hat{\beta}_{12}/2 \\ \hat{\beta}_{12}/2 & \hat{\beta}_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} = \hat{\beta}_0 + x'b + x'xB \quad (7)$$

으로 표현된다. 여기서 x , b , B 는 각각 다음과 같다.

$$x = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}, \quad b = \begin{bmatrix} \hat{\beta}_1 \\ \hat{\beta}_2 \end{bmatrix}, \quad B = \begin{bmatrix} \hat{\beta}_{11} & \hat{\beta}_{12}/2 \\ \hat{\beta}_{12}/2 & \hat{\beta}_{22} \end{bmatrix}$$

최적반응조건을 구하기 위하여, \hat{y} 을 x 로 미분하면 된다.

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} (\hat{\beta}_0 + x'b + x'xB) = b + 2Bx \quad (8)$$

위 식에서 x 에 x_0 를 대입하여 $b + 2Bx_0 = 0$ 을 풀면가 구해진다.

$$x_0 = -\frac{1}{2} B^{-1} b \quad (9)$$

이 점 x_0 를 정상점(stationary point)이라고 부르며, 추정된 2차 반응표면식의 형태에 따라 최대, 최소, 혹은 변곡점 세가지 중 하나가 된다. 그리고 정상점이 최대, 최소, 혹은 변곡점인 지를 판정하기 위한 방법으로는 정준분석(canonical analysis)을 수행하였다. 정준분석(canonical analysis)에서는 행렬 B 에 대하여 고유치(eigen values)를 구하여

- ① 모두 음수이면 최대점

- ② 모두 양수이면 최소점

- ③ 양수와 음수가 섞여 있으면 변곡점으로 판정하게 된다.

본 연구에서는 정준분석을 통해 고유치(eigen value)가 모두 음수로 나타나 최대점으로 나타났으며 Benomyl의 무기화에 대한 최적의 조건은 Benomyl 초기농도(X_1) 0.55 mg/L, 전자빔 조사량(X_2) 950 Gy에서 TOC 제거율 57.3%으로 나타났다.

3.5. Benomyl 무기화에 따른 독성평가

전자빔조사에 의한 유기오염물질을 분해 및 무기화에 따라 다양한 산화된 형태의 부산물이 생성될 수 있으며, 이들은 대상물질보다 더 높은 독성을 가질 수 있다. 그러나 화학적인 분석만으로 Benomyl의 분해시 이에 따르는 생태계의 독성영향을 평가하기에 제한점이 있다. 특히 수체에 존재하는 오염물질을 전자빔 반응에 의해 처리하고 제거기전을 규명하는 최근의 많은 연구가 이루어져왔지만, 이들 오염물질을 처리시 독성저감 양상에 대한 연구는 별로 많이 이루어지지 않았다. 따라서 반응시간에 따라 처리수에 존재하는 부산물의 분석과 측정을 통한 메커니즘 연구와 더불어, 급성독성의 저감양상을 조사하여 생태 독성의 영향을 예상하고 전자빔 반응의 처리효율을 평가하는 일이 중요하다.

본 연구에서는 *V. fischeri*를 이용한 Microtox™ modified 81.9%test을 수행하여 처리에 따른 급성독성의 저감양상을 조사하였으며, 독성의 감소경향과 Benomyl과 TOC의 저감양상을 비교하였다. Table 2에 제시한 실험순서에 따른 전자선 조사 전/후의 독성 효과를 제시한 결과 실험순서 1-6(초기 Benomyl 농도 0.5 mg/L)에서 10.25%의 생물독성 inhibition이 발생했고 실험순서 7~12(초기 Benomyl 농도 1 mg/L)에서 20.14%의 생물독성 inhibition이 발생했으며 실험순서 13~18(초기 Benomyl 농도 1.5 mg/L)에서 26.2%의 생물독성 inhibition이 발생하였다.

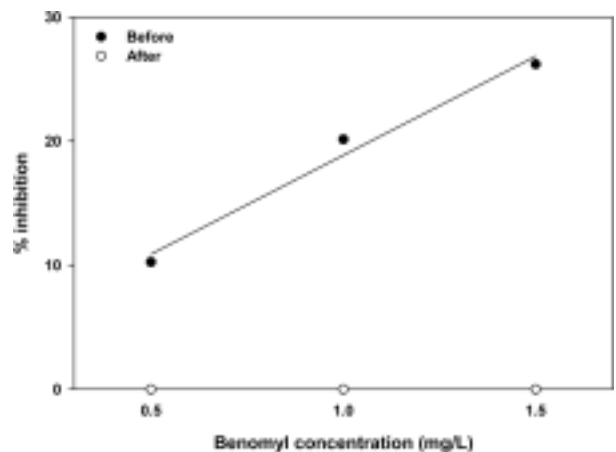


Fig. 7. Toxicity of Benomyl towards *Vibrio fischeri* on the before and after gamma ray irradiation according to experimental run order(left) and benomyl concentration(right) listed in Table 2.

하지만 전자빔을 초기 100 Gy부터 1,000 Gy까지 조사한 모든 실험조건에서 생물독성에 대한 inhibition이 발생하지 않았다(Fig 7). 하지만 본 연구에서는 TOC에 의한 benomyl의 완전 무기화가 진행되지 못했고 따라서 좀 더 장기적인 생물학적 모니터링을 통한 부산물에 대한 만성적 영향을 조사할 필요가 있다. 따라서 발광미생물인 *V. fischeri*에 의한 Microtox™ modified 81.9%test의 급성독성만으로 생태영향을 객관적으로 판단하기엔 무리가 있다고 생각하며 좀 더 장시간 동안의 노출로 인한 독성영향을 파악하기 위해서는 *D. magna* 및 Algae와 같은 종으로 만성독성 실험을 수행할 필요가 있다.

4. 결론

실험계획법에서 전자빔 조사에 의한 Benomyl 분해 및 무기화 특성 연구와 더불어 생태학적 독성을 수행한 결과 다음과 같다.

1) 일반요인배치법에 따라 전자빔 조사에 의한 Benomyl의 분해특성은 모든 실험조합에서 거의 100% 제거되었지만 무기화 특성에서는 초기 Benomyl의 농도에 따라 11~58%의 TOC가 제거되었다. 즉 무기화는 Benomyl의 초기 농도와 감마선 조사량에 따라 많은 차이를 보였으며 특히 감마선 조사량은 1,000 Gy 이상의 조사를 통해 무기화 속도를 증가시킬 것으로 판단된다.

2) 전자빔 조사에 의한 Benomyl의 무기화에 대한 표본 데이터의 경험적 누적분포함수와 데이터가 정규일 경우 판단할 수 있는 Anderson-Darling 검정을 통해 정규성검정을 수행한 결과 전자빔 조사에 의한 Benomyl의 무기화(TOC 제거율)은 p-값이 0.731으로 유의수준 알파(α) 0.05보다 크기 때문에 귀무가설을 채택함에 따라 정규분포를 만족하였다.

3) 일반요인배치법에 따라 전자빔 조사를 통해 제거된 Benomyl의 TOC에 대한 반응 모델식은 결정계수(R^2)가 96.3%로 본 예측식을 잘 설명할 수 있으며 전체 모델에서 매개변수를 통해 추정된 다른 변수간 유의적 차이는 전자빔 조사(X_2)에서 나타났으며($P < 0.05$) 다른 매개변수에서는 유의적 차이가 없었다.

4) 정준분석을 통해 고유치(eigen value)가 모두 음수로 나타나 최대점으로 나타났으며 Benomyl의 무기화에 대한 최적의 조건은 Benomyl 초기농도(X_1) 0.55 mg/L, 전자빔 조사량 950 Gy에서 TOC 제거율 57.3%으로 나타났다.

5) *V. fischeri*를 이용한 Microtox™ modified 81.9%test를 수행하여 처리에 따른 급성독성의 저감양상을 조사한 결과 초기 Benomyl 농도 0.5 mg/L에서 10.25%, 1 mg/L에서 20.14% 그리고 1.5 mg/L에서 26.2%의 생물독성 inhibition이 발생하였지만 전자빔을 조사 한 후 모든 실험조건에서는 생물독성에 대한 inhibition이 발생하지 않았다. 하지만 본 연구에서 TOC 제거율은 완전무기화가 안된 상태

에서 *V. fischeri*를 이용한 Microtox™ modified 81.9%test를 이용한 급성독성만으로 생태영향을 객관적으로 판단하기엔 무리가 있다고 생각하며 좀 더 장시간 동안의 노출로 인한 독성영향을 파악하기 위해서는 *D. magna*을 이용한 만성독성 실험을 수행할 필요가 있다.

참고문헌

1. 신혜승, 표희수, 박송자, "Benomyl의 국내 환경 시료중의 오염실태조사," 한국환경분석학회지, **5**(3), 145~151(2002).
2. 안상우, 박재홍, 조일형, 장순웅, "광촉매공정과 초음파를 접목시킨 광촉매공정에 의한 Benomyl의 분해 비교," 한국물환경학회지, **22**(4), 585~589(2006).
3. Choi, J. I., Lee, H. S., Kim, J. H., Lee, J. W., Seo, S. J., Kang, K. W., Byun, M. W., "Controlling the radiation degradation of carboxymethylcellulose solution," *Polymer Degradation and Stability*, **93**(1), 310~315(2008).
4. Basfar, A. A., Mohamed, A. J., Al-Abdul, T. S., "Degradation of diazinon contaminated waters by ionizing radiation," *Radiation Physics and Chemistry*, **76**(8-9), 1474~1479(2007).
5. Yu, S., Lee, B., Lee, M., Cho, I. H., Chang, S. W., "Decomposition and mineralization of cefaclor by ionizing radiation: Kinetics and effects of the radical scavengers," *Chemosphere*, **71**(11), 2106~2112(2008).
6. Kubesch, K., Zona, R., Solar, P., "Degradation of catechol by ionizing radiation, ozone and the combined process ozone-electron-beam," *Radiation Physics and Chemistry*, **72**(4), 447~453(2005).
7. 조일형, 박재홍, 김영규, 이흥근, "반응표면분석법을 이용한 염색폐수의 광촉매 산화 처리조건의 최적화," 물환경학회지, **19**(3), 257~270(2003).
8. 조일형, 이내현, 장순웅, 안상우, 윤영환, 조경덕, "화학적 응집 공정에서 중심합성설계법을 이용한 축산폐수의 COD 제거특성 평가 및 최적화 연구," 한국물환경학회지, **23**(1), 111~121(2007).
9. 조일형, 이내현, 장순웅, 안상우, 윤영환, 조경덕, "실험계획법 중 Box-Behnken(박스-벤켄)법을 이용한 반응성 염료의 광촉매 산화조건 특성 해석 및 최적화," 대한환경공학회지, **28**(9), 917~925(2006).
10. Cho, I. H., Zoh, K. D., "Photocatalytic Degradation of azo dye(Reactive Red 120) in TiO₂/UV system: Optimization and Modeling using a Response Surface Methodology(RSM) based on the central composite design," *Dye and Pigments*, **75**(3), 533~543(2007).
11. 조일형, 장순웅, 이시진, "Photo-Fenton 산화공정에서 반응표면분석법을 이용한 축산폐수의 COD 처리조건 최적화 및 예측식 수립," 대한환경공학회지, **30**(7), 1~10(2008).