

UV 공정을 이용한 N-Nitrosodimethylamine (NDMA) 광분해 및 부산물 생성에 관한 연구: 박스-벤켄법 실험계획법을 이용한 통계학적 분해특성평가 및 반응모델 수립

A study on the Degradation and By-products Formation of NDMA by the Photolysis with UV: Setup of Reaction Models and Assessment of Decomposition Characteristics by the Statistical Design of Experiment (DOE) based on the Box-Behnken Technique

장순웅 · 이시진 · 조일형 †
Soon Woong Chang · Si-Jin Lee · Il-Hyoung Cho †

경기대학교 환경에너지시스템공학과
Department of Environmental-Energy System Engineering, Gyonggi University

(2009년 9월 24일 접수, 2009년 12월 18일 채택)

ABSTRACT : We investigated and estimated at the characteristics of decomposition and by-products of N-Nitrosodimethylamine (NDMA) using a design of experiment (DOE) based on the Box-Behnken design in an UV process, and also the main factors (variables) with UV intensity(X_1) (range: 1.5~4.5 mW/cm²), NDMA concentration (X_2) (range: 100~300 uM) and pH (X_3) (rang: 3~9) which consisted of 3 levels in each factor and 4 responses (Y_1 (% of NDMA removal), Y_2 (dimethylamine (DMA) reformation (uM)), Y_3 (dimethylformamide (DMF) reformation (uM), Y_4 (NO₂-N reformation (uM)) were set up to estimate the prediction model and the optimization conditions. The results of prediction model and optimization point using the canonical analysis in order to obtain the optimal operation conditions were Y_1 [% of NDMA removal] = $117 + 21X_1 - 0.3X_2 - 17.2X_3 + 2.43X_1^2 + 0.001X_2^2 + 3.2X_3^2 - 0.08X_1X_2 - 1.6X_1X_3 - 0.05X_2X_3$ ($R^2 = 96\%$, Adjusted $R^2 = 88\%$) and 99.3% (X_1 : 4.5 mW/cm², X_2 : 190 uM, X_3 : 3.2), Y_2 [DMA conc] = $-101 + 18.5X_1 + 0.4X_2 + 21X_3 - 3.3X_1^2 - 0.01X_2^2 - 1.5X_3^2 - 0.01X_1X_2 + 0.07X_1X_3 - 0.01X_2X_3$ ($R^2 = 99.4\%$, Adjusted $R^2 = 95.7\%$) and 35.2 uM (X_1 : 3 mW/cm², X_2 : 220 uM, X_3 : 6.3), Y_3 [DMF conc] = $-6.2 + 0.2X_1 + 0.02X_2 + 2X_3 - 0.26X_1^2 - 0.01X_2^2 - 0.2X_3^2 - 0.004X_1X_2 + 0.1X_1X_3 - 0.02X_2X_3$ ($R^2 = 98\%$, Adjusted $R^2 = 94.4\%$) and 3.7 uM (X_1 : 4.5 mW/cm², X_2 : 290 uM, X_3 : 6.2) and Y_4 [NO₂-N conc] = $-25 + 12.2X_1 + 0.15X_2 + 7.8X_3 + 1.1X_1^2 + 0.001X_2^2 - 0.34X_3^2 + 0.01X_1X_2 + 0.08X_1X_3 - 3.4X_2X_3$ ($R^2 = 98.5\%$, Adjusted $R^2 = 95.7\%$) and 74.5 uM (X_1 : 4.5 mW/cm², X_2 : 220 uM, X_3 : 3.1). This study has demonstrated that the response surface methodology and the Box-Behnken statistical experiment design can provide statistically reliable results for decomposition and by-products of NDMA by the UV photolysis and also for determination of optimum conditions. Predictions obtained from the response functions were in good agreement with the experimental results indicating the reliability of the methodology used.

Key words : N-Nitrosodimethylamine (NDMA), Photolysis, Box-Behnken design, Dimethylamine (DMA), Dimethylformamide (DMF) Reformation, NO₂-N reformation, Optimization.

요약 : 본 연구는 광분해 산화공정으로 난분해성 물질인 N-Nitrosodimethylamine (NDMA)인 제거 및 부산물 생성 특성을 파악하기 위한 3개의 독립변수 (자외선 강도(X_1 : 1.5~4.5 mW/cm², 초기 NDMA 농도(X_2 : 100~300 uM), pH(X_3 :3~9))와 4개의 종속변수(NDMA 제거율(Y_1), dimethylamine (DMA) 생성농도(Y_2), dimethylformamide (DMF) 생성농도(Y_3) 및 NO₂-N 생성농도(Y_4))로 구성된 박스-벤켄 실험계획법을 적용시켜 예측 모델과 광분해 산화 최적조건을 수립하였다. 실험결과 2시간 광분해 후 NDMA는 거의 완전히 제거되었으며 DMA, DMF와 NO₂-N은 NDMA 광분해와 동시에 부산물로 생성되었다. 광분해 최적의 조건을 얻기 위해 정준분석을 수행하여 최적 점 (반응값, 독립변수 조건)과 예측반응모델을 수립한 결과, 다음과 같은 결과를 얻었다 ($Y_1 = 117 + 21X_1 - 0.3X_2 - 17.2X_3 + 2.43X_1^2 + 0.001X_2^2 + 3.2X_3^2 - 0.08X_1X_2 - 1.6X_1X_3 - 0.05X_2X_3$ ($R^2 = 96\%$, Adjusted $R^2 = 88\%$)와 99.3% (X_1 : 4.5 mW/cm², X_2 : 190 uM, X_3 : 3.2), $Y_2 = -101 + 18.5X_1 + 0.4X_2 + 21X_3 - 3.3X_1^2 - 0.01X_2^2 - 1.5X_3^2 - 0.01X_1X_2 + 0.07X_1X_3 - 0.01X_2X_3$ ($R^2 = 99.4\%$, 수정 $R^2 = 95.7\%$)와 35.2 uM (X_1 : 3 mW/cm², X_2 : 220 uM, X_3 : 6.3), $Y_3 = -6.2 + 0.2X_1 + 0.02X_2 + 2X_3 - 0.26X_1^2 - 0.01X_2^2 - 0.2X_3^2 - 0.004X_1X_2 + 0.1X_1X_3 - 0.02X_2X_3$ ($R^2 = 98\%$, 수정 $R^2 = 94.4\%$)와 3.7 uM (X_1 : 4.5 mW/cm², X_2 : 290 uM, X_3 : 6.2), $Y_4 = -25 + 12.2X_1 + 0.15X_2 + 7.8X_3 + 1.1X_1^2 + 0.001X_2^2 - 0.34X_3^2 + 0.01X_1X_2 + 0.08X_1X_3 - 3.4X_2X_3$ ($R^2 = 98.5\%$, 수정 $R^2 = 95.7\%$)와 74.5 uM (X_1 : 4.5 mW/cm², X_2 : 220 uM, X_3 : 3.1). 반응표면분석법 중 하나인 박스-벤켄법은 UV 광분해에 의한 NDMA 분해 및 부산물 생성에 대한 통계학적 및 수학적 결과 및 최적의 운전조건을 제시하였다. 예측모델의 검정을 통하여 박스-벤켄법은 매우 높은 신뢰성을 보였다.

주제어 : N-Nitrosodimethylamine (NDMA), 광분해, dimethylamine (DMA), dimethylformamide (DMF), NO₂-N, 박스-벤켄법, 최적화

† Corresponding author : E-mail : cihyoung73@hanmail.net Tel : 031-254-9739 Fax : 031-254-4905

1. 서론

N-Nitrosodimethylamine(NDMA)의 발생원은 로켓트 액체연료 중간물질, 철강 산업 등에서 윤활제, 플라스틱, 고무연료 및 니트로사민(R_2 -HNO) 수지 사용, 각종 식품제조 및 육류훈제 과정, 농약, 염료 및 의약품 등의 제조 및 사용과정에서 발생한다. 특히 이들 물질들은 처리, 운반 및 저장 과정에서 부주의 및 무단배출로 인체 및 생태계에 노출된다. 또한 하·폐수처리장이나 정수장 등에 유입되어 염소소독(chlorination, chloramination) 과정 중에 NDMA가 생성되기도 하고 NDMA 전구물질이 존재시 다양한 반응경로를 통해 NDMA가 형성되기도 한다.¹⁾

NDMA의 용해도는 3,978 mg/L로 매우 높고 반휘발성 유기화합물로 수계에 오래 존재할 수 있어 미국에서는 NDMA에 대한 음용수 섭취기준 농도를 성인기준(몸무게 70 kg, 음용수 일일 섭취량 2 L)으로 0.7 ng/L로 규제하고 있으며 이 농도는 100만 명당 한명에서 암이 발생할 확률로 즉 10^{-6} risk로 의미하고 또한 NDMA는 발암물질로 알려져 있는 TCE 및 PCE 보다 oral slop factor가 100배 큰 것으로 확인되고 있다.²⁾

현재 NDMA 모니터링에 대한 국내의 조사결과는 거의 없으며 캐나다의 경우 하수처리장 처리수 39개의 시료를 분석한 결과 27개 시료에서 NDMA가 최고 220 ng/L으로 발견되었고 미국의 경우 최대 검출농도는 음용수에서 100 ng/L, 지하수에서 1.5 mg/L, 그리고 하폐수처리장에서 1.4 mg/L까지 검출되었고 하수처리장 건조 슬러지에서는 농도가 0.6-45 ug/g, 상수 및 하수를 이용한 재이용수에서도 30-40 ng/L까지 검출되었다고 보고되었다.³⁾

NDMA은 물리·화학적 특성 때문에 흡착되거나 생물학적 분해가 어려운 물질이다.^{3,4)} 그러나 NDMA은 자외선에 민감한 물질로 자외선 조사시 빠르게 광분해 반응이 일어난다⁴⁾. 따라서 UV조사에 의한 NDMA 분해는 가장 일반적인 처리 방법이며 광분해 반응 경로는 많은 연구자들에 의해 제시되었고, 그 외에 연구는 O_3 및 O_3/H_2O_2 산화공정을 이용한 연구에서 약 50% 이상의 NDMA를 분해되었고, 단독 O_3 반응에 의한 NDMA 산화분해는 제거효율이 낮은 것으로 확인되었으며, 최종부산물은 메틸아민(Methylamine; MA)이 발생되었다.⁴⁾

또한 Ferrate(VI) 촉매를 이용한 NDMA를 포함한 NDMA 잠재적 전구물질(Precursor) 제거에 관한 연구에서 4가지 NDMA 전구물질인 dimethyldithiocarbamate (DMDC), dimethylaminobenzene (DMAB), 3(dimethylami-

nomethyl)indole (DMAI), 4-dimethylaminoantipyrine (DMAP) 등이 pH 7에서 각각 2.4×10^6 , 7.3×10^5 , 2.7×10^3 및 2.6×10^5 등으로 높은 2차 반응속도 상수를 보여주었으며 그 외에 다른 NDMA 전구물질 dimethylamine (DMA), trimethylamine (TMEA), dimethylethanolamine (DMEA), dimethylformamide (DMF) 등은 pH 7범위 내에서 1.8×10^4 , 9.5×10^2 및 9×10^{-1} 등의 반응성을 보였다. 특히, NDMA 전구물질에 의한 NDMA의 재형성을 확인한 결과 dimethylamine(DMA)를 제외한 대부분 NDMA로 재형성되지 않았다.⁵⁾ $KMnO_4$ 을 이용한 NDMA 전구물질 DMA의 산화반응에서 아질산화(Nitrosation) 과정이 주된 반응경로이며 NDMA 재형성에서 pH, $KMnO_4$ 농도, $KMnO_4/DMA$ 비율 및 접촉시간이 중요한 인자이며 DMA을 $KMnO_4$ 을 이용하여 산화 분해한 결과 최종적으로 NDMA가 재형성되었다. 기존 연구로부터 NDMA의 분해로 발생된 주된 부산물이 산화공정에 따라 약간 다르겠지만 대부분 DMA, DMF 및 NO_2-N 이고 결국 이들 물질이 또한 NDMA 재형성을 일으키는 전구물질로 작용한다.⁶⁾

UV공정에 의한 NDMA의 광분해 및 DMA, DMF 및 아질산염(NO_2-N) 등의 주요 부산물의 생성은 주로 수중의 pH조건, NDMA 농도 및 UV 조사량에 의해 크게 좌우될 것이다. 기존 연구들은 대부분 광분해 및 부산물 생성 특성을 주로 단순히 여러 가지 변수(Variables)들을 고정한 후 한 변수 내의 수준(Level)을 변화시키며 NDMA 제거율, 부산물 생성율 및 반응속도 등을 정량적으로 평가하는 수준에 머물렀다. 이는 인자들 간의 상호관계를 분석하기 힘들고, 또한 실험에 영향을 미치는 많은 인자가 존재할 때 최적 조건을 얻기 힘들다는 단점이 있다. 그러나 광화학적 반응공정은 여러 가지 변수들내에 각각 변수들의 수준들이 서로 무작위로 설계된 조건에서 변화시켜 NDMA 광분해 및 부산물 생성특성을 평가할 수 있다.

최근에 응집공정, 광촉매 반응 및 펜톤산화 공정 등에서 여러 가지 변수를 각 변수 내에 설정된 수준들을 동시에 변화시켜 가장 크게 기여하는 변수 및 수준을 찾아내고 정량적 최적 조건내에서 다양한 모델을 도출하는 연구들이 발표되고 있다. 본 연구에서는 UV공정을 이용한 NDMA의 제거에 영향을 미치는 pH, NDMA 농도 및 자외선 강도 등의 3인자를 이용하여 실험계획법(Design of experiment: DOE) 중 적은 실험으로 정보손실 없이 최적 반응조건을 찾아 낼 수 있는 박스-벤켄법(Box-Behnken)을 적용하여 NDMA 제거율 및 NDMA 부산물 농도에 대한 정량적 인자특성, 상호작용, 반응 모델 및 최적반응조건을 찾기 위한 연구를 수행하였다.

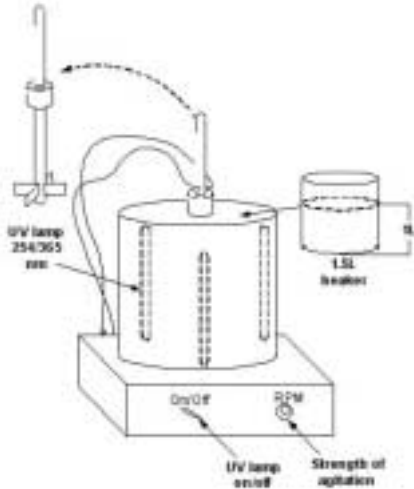


Fig. 1. Photolysis batch reactor.

2. 실험방법

2.1. 시약 및 실험장치

분해 대상물인 NDMA($\geq 99.9\%$ pure)와 부산물인 DMA($\geq 99\%$ pure), DMF($\geq 99\%$ pure)는 Aldrich-Sigma사에서 구입하여 사용하였다. pH 조절에는 0.1 N의 H₂SO₄와 NaOH를 사용하였다. UV 램프는 PHILIPS 제조 No. TUV-4 W (Diameter (15.5 mm) × Length(134.5 mm)) 튜브형태 UV-C 램프를 반응기(Diameter (150 mm) × Length(300 mm)) 원통 내부 외각에 일정한 간격으로 UV 램프 3개를 부착하여 사용하였으며 원하는 조건에서 UV 램프를 조절하여 사용하였다. 또한 NDMA, DMA 및 DMF를 분석하기 위해 고상 미량 추출 장치(SPME, solid phase micro-extraction device)는 Supelco의 holder와 75 μ m carboxenTM-PDMS fiber를 사용하였다. 제작한 반응기의 형태는 Fig. 1과 같이 자외선이 투과될 수 있는 실험용 석영 비커 전체 용량은 1.5 L이며 실험에 사용된 용량은 1 L로 하여 시간에 따라 약 20 mL씩 샘플링 하였다. 반응기 컬럼 중앙에서 측정된 자외선 램프 1개의 세기는 UVX Digital Radiometer(Cole Palmer, co)로 측정하였다.

2.2. 분석방법

NDMA에 대한 표준시료 및 전처리 방법은 120 mL amber serum bottle를 이용하여 수용액 100 mL를 500 μ M 농도로 조제하여 원하는 농도에 따라 희석하여 사용하였다. NDMA와 DMA, DMF 등은 SPME(75 μ m carboxenTM-PDMS)를 사용하여 GC-NPD(Hewlett Packard, Co)로 분석하였다. Fiber의 흡착시간과 탈착시간

Table 1. GC/NPD operating parameters

| Gas Chromatograph | Agilent 6890N Gas Chromatograph |
|-----------------------|--|
| Detector | NPD(nitrogen-phosphorus detection) |
| Column | HP-5(5% Phenyl Methyl Siloxane, Capillary, 50.0 m × 200 μ m × 0.33 μ m film) |
| Carrier gas | N ₂ (1.0 mL/min) |
| Injection port system | Splitless mode |
| Injector Temp. | 280°C |
| Detector Temp. | 300°C |
| Oven Temp. | 40°C(1 min hold), heating to 100°C at 5°C/min |

은 간단한 예비실험을 통해 가장 효율적이라고 판단되는 각각 30분, 5분으로 수행하였다. 자세한 분석 조건은 Table 1과 같다. NO₂-N는 Portable Spectrophotometer DR-2800(Hach Co)을 이용하여 분석하였다. 본 연구에서 NDMA 및 부산물(DMA, DMF 등)에 대한 검출한계농도 범위는 0.2~0.5 ppb이며 회수율(recovery (%))은 85~103%로 나타났다.

2.3. 통계학적 실험설계 및 통계분석

최적화된 실험설계를 위해 본 연구는 Fig. 2에 나타난 Myers 등이 제시한 박스-벤켄법 실험설계에 따라 3개 인자는 X₁: UV 조사강도 (mW/cm²), X₂: NDMA 농도 (μ M), X₃: pH 등을 배열하였다. Fig. 2은 중심축을 중심으로 회전 가능한 (rotatable) 15개의 실험조건으로 구성된 설계로 Table 2에서 제시된 3개의 변수에 대한 각각 변수 내에 3개 수준(최저값, 중심값, 최대값)을 무작위로 배열하였다. Fig. 2은 요인점 (factorial point) 사이에 중앙점 12개와 중심점(center point) 3개 지점을 토대로 실험을 수행하였으며 중심점의 경우 반복의 원리에 따라 3회 반복 수행하였다. 본 연구에서 설계된 조건들은 세 가지 원리 및 가정아래 수행하게 되는데 첫째, 무작위의 원리(randomization) 둘째, 반복 실험의 원리(replication) 셋째, 블록화의 원리(blocking)에 의해 수행되어진다.⁷⁾

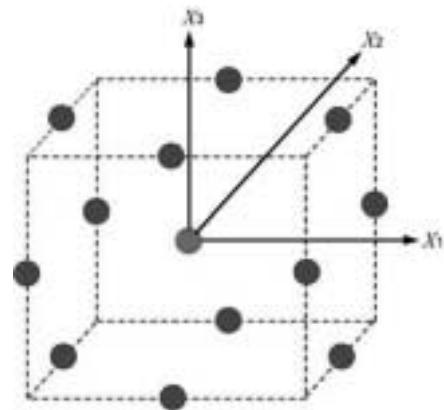


Fig. 2. Schematic diagram of Box-Behnken Design (BBD) as a function of X₁, X₂ and X₃.

Fig. 2의 박스-벤켄법 실험설계에 따라 독립변수와 종속변수 (반응값) 간의 관계를 이용하여 다중반응모형을 수립에 의거 우선 독립변수 X_1, X_2, \dots, X_k 를 식 (1)와 같이 새로운 독립변수로 식 (2)와 같이 코드화된 변수 x_i 로 바꿀 수 있다.

$$x_i = \frac{X_i - X_{oi}}{\Delta X_i} \quad (1)$$

$$\Delta X_i = \frac{X_{i,max} - X_{i,min}}{2} \quad (2)$$

여기서, X_{oi} 는 X_i 의 평균값이고, ΔX_i 는 부호변수 x_i 가 +1(상한값), -1(하한값)에 위치하도록 하게 하는 상수이다. 따라서 새로 정의된 독립변수 x_i 에 대한 다중모형을 구할 수 있다. 실험적 설계에 의한 각 변수 내에 수준들을 이용하여 원래의 변수를 이용한 다중 모델식 (3)과 식 (1)~(2)을 이용하여 코드화된 변수를 이용하여 수립된 다중 모델식 (4)을 수립하기 위한 통계프로그램 Minitab (ver. 14.2)을 사용하여 반응표면분석 및 여러 가지 통계치를 산출하였다.

Multi-response model estimated from uncoded data

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ij} X_i X_j + \sum \beta_{ij} X_i^2 \quad (3)$$

Multi-response model estimated from coded data

$$y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \beta_{ij} x_i x_j + \sum \beta_{ij} x_i^2 \quad (4)$$

여기서, $Y(y)$ 는 독립변수에 대한 종속변수, 즉 반응값이고 β_0, β_i ($i=1, 2, 3$)와 β_{ij} ($i=1, 2, 3; j=1, 2, 3$)등은 반응모델 계수이고 $X_i(x_i)$ 와 $X_j(x_j)$ 은 코드화된 독립변수이다. 본 연구는 통계학적 분석 시스템(MINITAB)을 이용하여 변동성 분석 (analysis of variance: ANOVA) 및 반응표면분석 (response surface analysis)을 수행하였다.

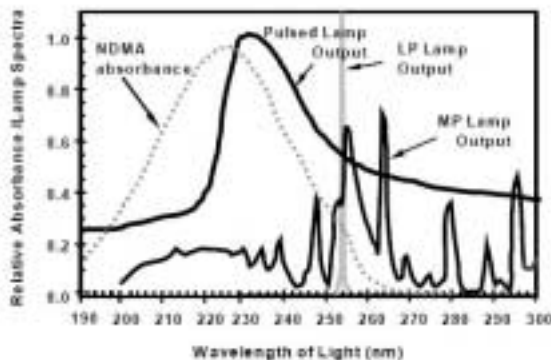


Fig. 3. UV adsorption spectrum and pathway of NDMA degradation by UV photolysis⁸⁾.

Table 2. Three selected factors and three levels using Box-Behnken design

| Level | Code | Explanatory Variables | | |
|---------------|------|---|----------------------------------|---------------------|
| | | X ₁ : UV intensity (mW/cm ²) | X ₂ : NDMA conc. (µM) | X ₃ : pH |
| Max. level | +1 | 4.5 | 300 | 9 |
| Central level | 0 | 3 | 200 | 6 |
| Min. level | -1 | 1.5 | 100 | 3 |

| Run Order | Coded factor | | | Uncoded factor | | |
|-----------|----------------|----------------|----------------|----------------------|------------------------|----------------------|
| | x ₁ | x ₂ | x ₃ | UV (X ₁) | NDMA (X ₂) | pH (X ₃) |
| 1 | +1 | 0 | -1 | 4.5 | 200 | 3 |
| 2 | +1 | -1 | 0 | 4.5 | 100 | 6 |
| 3 | 0 | +1 | +1 | 3 | 300 | 9 |
| 4 | 0 | -1 | -1 | 3 | 100 | 3 |
| 5 | +1 | +1 | 0 | 4.5 | 300 | 6 |
| 6 | 0 | 0 | 0 | 3 | 200 | 6 |
| 7 | 0 | -1 | +1 | 3 | 100 | 9 |
| 8 | -1 | 0 | -1 | 1.5 | 200 | 3 |
| 9 | 0 | +1 | -1 | 2 | 300 | 3 |
| 10 | +1 | 0 | +1 | 4.5 | 200 | 9 |
| 11 | -1 | -1 | 0 | 1.5 | 100 | 6 |
| 12 | 0 | 0 | 0 | 3 | 200 | 6 |
| 13 | 0 | 0 | 0 | 3 | 200 | 6 |
| 14 | -1 | +1 | 0 | 1.5 | 300 | 6 |
| 15 | -1 | 0 | +1 | 1.5 | 200 | 9 |

3. 결과 및 고찰

3.1. UV공정에 의한 NDMA 광분해 메커니즘 및 부산물 생성

NDMA의 경우 200~270 nm의 자외선 파장범위 중 228 nm의 정점으로 가장 강하게 흡수하고 340 nm를 정점으로 330~400 nm에서 자외선을 약하게 흡수한다.⁸⁾ 따라서 Fig.3과 같이 자외선 영역에서 NDMA가 흡수되면서 광분해를 통해 직접적으로 NDMA의 분자구조가 파괴되고 광분해 부산물로 DMA, DMF와 NO₂-N 등이 주로 생성한다 (Fig. 4).

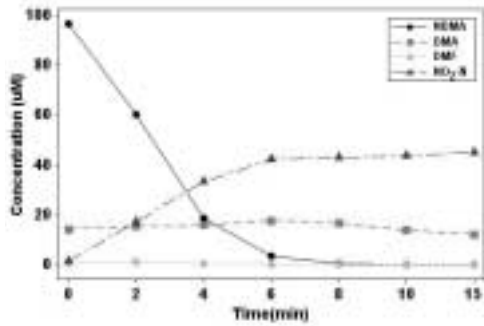


Fig. 4. Reaction of NDMA degradation and formation of by-products ((DMA), DMF, and NO₂-N) (Initial NDMA concentration: 100 µM, UV intensity: 3 mW/cm², pH 5)

자외선 조사시간에 따른 NDMA의 파과과정을 Fig. 4에 나타내었는데, 접촉시간 9분 내외에서 NDMA의 99%가 분해되었고 10분에서 완전히 제거되었다. NDMA 분해과정에서 초기 DMA와 DMF가 생성되고 점차적으로 DMA 농도보다 2배 이상 높게 NO₂-N가 생성되었다.

3.2. 반응표면분석에 의한 NDMA 분해 및 부산물 생성에 대한 반응모델 수립 및 검증

Table 2의 박스-벤켄 실험계획법에 따라 15번 실험을 수행한 결과는 Table 3에 제시하였다. 반응 종속변수는 NDMA 제거율(Y₁), DMA 생성농도(Y₂), DMF 생성농도(Y₃) 및 NO₂-N 생성농도(Y₄)로 선정하였고 독립변수 X₁(UV 강도), X₂(NDMA 농도) 및 X₃(pH)와 반응변수(NDMA 제거율(Y₁), DMA 생성농도(Y₂), DMF 생성농도(Y₃) 및 NO₂-N 생성농도(Y₄))와의 함수관계를 1차식 선형항을 포함한 2차 다항 모델

식을 구축하고 통계학적 분석을 수행하였다.

우선 독립변수(X₁, X₂, X₃)에 대한 종속변수(Y₁, Y₂, Y₃, Y₄)의 관계에 대한 함수식을 식 (5)~(12)에 제시하였다. 식 (5)~(12)는 변수들의 단위가 다르기 때문에 각 변수 수준 범위를 약속된 코드값 최대값(+1), 중앙값(0) 및 최소값(-1)으로 설정된 예측모델식을 생성하기 위한 식 (1)~(2)을 이용하여 식 (5)~(8)의 코드화된 예측모델식을 수립하였고 또한 식 (9)~(12)은 각 변수들의 원래값을 토대로 산출된 예측모델식을 수립하였다.

광분해 반응에 의한 각 NDMA 분해 및 부산물 생성의 2차 다항 모델식에 대한 관측점들의 변동을 표본회귀선이 얼마나 잘 설명해 주는가를 상대적으로 나타내는 결정계수(coefficient of determination; R²)와 모집단에서 설명되는 실제 변동량을 과대 추정하는 경향을 고려한 수정된 결정계수(Adjusted coefficient of determination; Adjusted R²)을 산출한 결과 Y₁ (R²=96%, Adjusted R²=88%), Y₂ (R²=99.4%, Adjusted R²=98.4%), Y₃ (R²=98%, Adjusted R²=94.4%), Y₄ (R²=98.5%, Adjusted R²=95.7%) 등으로 반응모델에 높은 설명력을 제시하였다. 따라서 모든 반응모델에 대한 수정 결정계수(Adjusted R²)값이 결정계수(R²)값 10% 내 차이를 제시함에 따라 모집단 설명이 가능한 변동량 추정을 확인하였다.

Parameter estimate from coded data

$$y_1 = 43.8 + 16.1x_1 - 7.9x_2 - 27.4x_3 + 5.5x_1^2 + 5.1x_2^2 + 2.84x_3^3 - 11.4x_1x_2 - 7.4x_1x_3 + 13.8x_2x_3 \quad (5)$$

Table 3. Experimental results of the Box-Behnken design

| Run Order | Coded factor | | | Uncoded factor | | | Responses Y | | | | | | | |
|-----------|--------------|------|----|----------------|------|----|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|
| | UV | NDMA | pH | UV | NDMA | pH | Actual value | | | | Predicted value | | | |
| | | | | | | | Y ₁ | Y ₂ | Y ₃ | Y ₄ | Y ₁ | Y ₂ | Y ₃ | Y ₄ |
| 1 | +1 | 0 | -1 | 4.5 | 200 | 3 | 98.2 | 0.6 | 0.01 | 73 | 100.0 | 0.0 | 0.0 | 73.3 |
| 2 | +1 | -1 | 0 | 4.5 | 100 | 6 | 96.9 | 11.8 | 0.5 | 39 | 89.8 | 12.6 | 0.7 | 36.7 |
| 3 | 0 | +1 | +1 | 3 | 300 | 9 | 32.6 | 24 | 2.4 | 5.7 | 30.2 | 23.7 | 2.7 | 3.6 |
| 4 | 0 | -1 | -1 | 3 | 100 | 3 | 98.5 | 0.0 | 0.02 | 32.9 | 100.9 | 0.3 | 0.0 | 35.0 |
| 5 | +1 | +1 | 0 | 4.5 | 300 | 6 | 50.7 | 16 | 3.5 | 55.7 | 51.1 | 16.3 | 3.3 | 54.3 |
| 6 | 0 | 0 | 0 | 3 | 200 | 6 | 38.4 | 32 | 3.2 | 26.8 | 43.8 | 33.2 | 3.3 | 29.3 |
| 7 | 0 | -1 | +1 | 3 | 100 | 9 | 13.3 | 18 | 1.7 | 6.4 | 18.5 | 17.2 | 1.5 | 5.3 |
| 8 | -1 | 0 | -1 | 1.5 | 200 | 3 | 58 | 8.0 | 0.86 | 31.8 | 56.0 | 8.0 | 0.9 | 28.3 |
| 9 | 0 | +1 | -1 | 2 | 300 | 3 | 62.6 | 6.4 | 1.0 | 62.1 | 57.5 | 7.2 | 1.2 | 63.2 |
| 10 | +1 | 0 | +1 | 4.5 | 200 | 9 | 31.4 | 16.9 | 2.4 | 6.8 | 33.4 | 16.9 | 2.4 | 10.3 |
| 11 | -1 | -1 | 0 | 1.5 | 100 | 6 | 35.2 | 17.9 | 2 | 12.9 | 34.8 | 17.6 | 2.2 | 14.3 |
| 12 | 0 | 0 | 0 | 3 | 200 | 6 | 36.3 | 34.9 | 3.3 | 26.1 | 43.8 | 33.2 | 3.3 | 29.3 |
| 13 | 0 | 0 | 0 | 3 | 200 | 6 | 56.6 | 32.6 | 3.4 | 35 | 43.8 | 33.2 | 3.3 | 29.3 |
| 14 | -1 | +1 | 0 | 1.5 | 300 | 6 | 34.7 | 28 | 2.4 | 21 | 41.8 | 27.2 | 2.2 | 23.4 |
| 15 | -1 | 0 | +1 | 1.5 | 200 | 9 | 20.7 | 23 | 1.9 | 2.3 | 16.0 | 24.1 | 1.9 | 2.0 |

Y₁:% of NDMA removal, Y₂: DMA conc. (µM), Y₃: DMF conc. (µM), Y₄: NO₂-N conc. (µM)

$$y_2 = 33.2 - 3.96x_1 + 3.4x_2 + 8.4x_3 - 7.4x_1^2 - 7.4x_2^2 - 13.7x_3^2 - 1.5x_1x_2 + 0.3x_1x_3 - 0.1x_2x_3 \quad (6)$$

$$y_3 = 3.3 - 0.09x_1 + 0.6x_2 + 0.8x_3 - 0.59x_1^2 - 0.61x_2^2 - 1.4x_3^2 + 0.65x_1x_2 + 0.34x_1x_3 - 0.1x_2x_3 \quad (7)$$

$$y_4 = 29.3 + 13x_1 + 6.7x_2 - 22.3x_3 + 0.24x_1^2 - 1.04x_2^2 - 4.7x_3^2 + x_1x_2 - 8.75x_1x_3 - 7.48x_2x_3 \quad (8)$$

Parameter estimate from uncoded data

$$Y_1 = 117 + 21X_1 - 0.3X_2 - 17.2X_3 + 2.43X_1^2 + 0.001X_2^2 + 3.2X_3^2 - 0.08X_1X_2 - 1.6X_1X_3 - 0.5X_2X_3 \quad (9)$$

$$Y_2 = -101 + 18.5X_1 + 0.4X_2 + 21X_3 - 3.3X_1^2 - 0.01X_2^2 - 1.5X_3^2 - 0.01X_1X_2 + 0.07X_1X_3 - 0.01X_2X_3 \quad (10)$$

$$Y_3 = -6.2 + 0.2X_1 + 0.02X_2 + 2X_3 - 0.26X_1^2 - 0.01X_2^2 - 0.2X_3^2 - 0.004X_1X_2 + 0.01X_1X_3 - 0.02X_2X_3 \quad (11)$$

$$Y_4 = -25 + 12.2X_1 + 0.15X_2 + 7.8X_3 + 1X_1^2 + 0.001X_2^2 - 0.34X_3^2 + 0.01X_1X_2 + 0.08X_1X_3 - 3.4X_2X_3 \quad (12)$$

예측모델에 대한 정확도를 평가하는 방법 중 하나인 최소 제곱기준 방법을 이용한 적합성 분석을 수행하였으며 최소 제곱 기준에서 회귀선이 직선 사이의 거리를 최소화해야 한다는 가정아래 수행되었다. Fig. 5은 실측치 대비 예측값에 대한 적합선 그래프로 4개 반응값 NDMA 제거율(Y_1), DMA 생성

농도(Y_2), DMF 생성농도(Y_3) 및 NO_2-N 생성농도(Y_4)에 대한 실측치 대비 예측치의 높은 적합도를 보여주었다.

Table 4는 3개 변수(X_1 (UV 강도), X_2 (NDMA 농도) 및 X_3 (pH))가 각 4개의 NDMA 제거율(Y_1), DMA 생성농도(Y_2), DMF 생성농도(Y_3) 및 NO_2-N 생성농도(Y_4) 등의 반응모델에 서로 다른 집단(X_1, X_2, X_3)에서 4개의 각각의 반응값(Y_1, Y_2, Y_3, Y_4)에 대한 동일한 반응을 관측하고 집단들 사이에 평균 반응의 차이가 있는지를 평가하기 위해서 분산분석표(ANOVA)를 제시하였다. 우선 UV공정에 의한 NDMA 분해율에 대한 반응변수 Y_1 에 대한 전체 2차 다항식 모델은 매우 유의하였으며($P < 0.01$) 선형항(linear term)와 교호항(cross-product term)도 유의하게 나타났다($p < 0.01, p < 0.05$). 하지만 순수이차항(quadratic term)은 유의하지 않았다($p > 0.05$). Y_2 (DMA 생성농도)에 대한 모형에 대한 각 항들의 영향을 분석한 결과 전체 2차 다항식 모델을 비롯한 선형항(linear term)과 순수이차항(quadratic term)은 유의하게 전체 모델에 영향을 주었지만($p < 0.01$) 교호항(cross-product term)은 반응모형에 영향이 없었다($p > 0.05$). Y_3 (DMF 생성농도)에 대한 모형에 대한 각 항들의 영향을 분석한 결과 전체 2차 다항식 모델을 비롯한 선형항(linear term), 순수이차항(quadratic term) 및 교호항(cross-product term) 등 모든 항들이 유의하게 전체 모델에 영향을

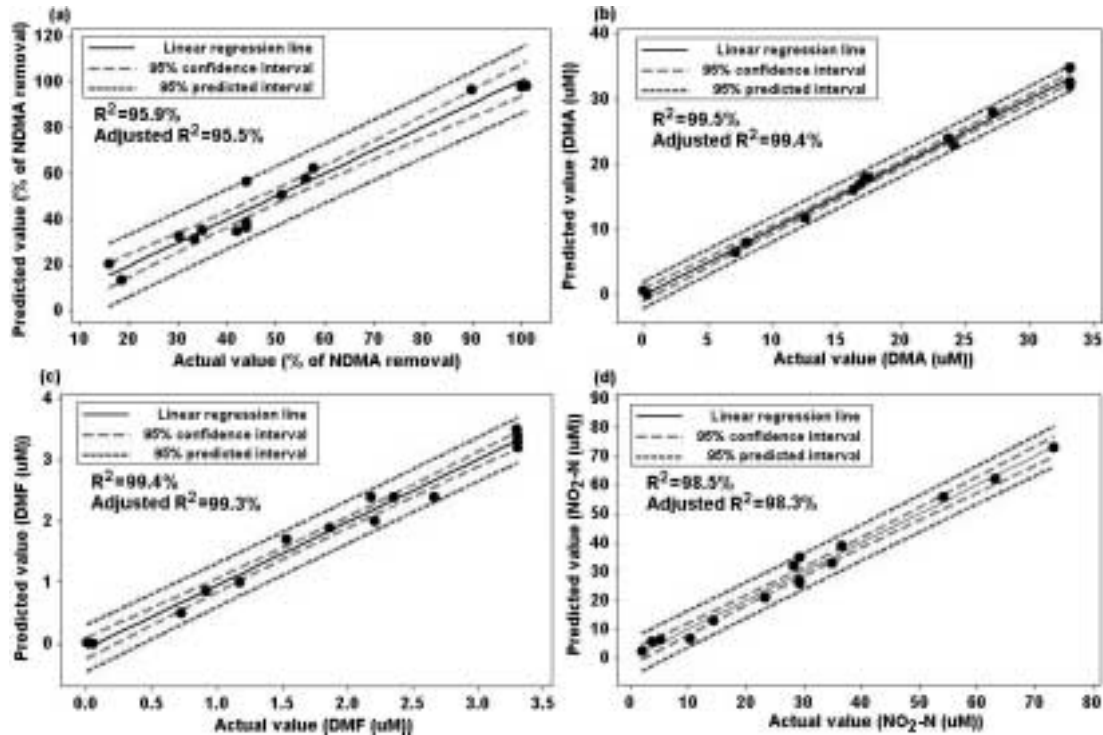


Fig. 5. Plots of actual value vs. predicted values derived from model of Y_1 (% of NDMA removal) (a), Y_2 (DMA formation conc. (μM)) (b), Y_3 (DMF formation conc. (μM)) (c) and Y_4 (NO_2-N formation conc. (μM)) (d).

주었다($p < 0.01$).

마지막으로 Y_4 ($\text{NO}_2\text{-N}$ 생성농도)에 대한 모형에 대한 각 항들의 영향을 분석한 결과 2차 다항식 모델을 비롯한 선형항(linear term) 및 교호항(cross-product term) 등이 유의하게 전체 모델에 영향을 주었지만($p < 0.01$) 순수이차항(quadratic term)은 전체 모델에 영향이 없었다($p > 0.05$). 또한 모형의 적합성 검정(Lack of Fit)을 통해 2차 다항식 모델이 예측하기에 적절한지를 검토한 결과 NDMA 제거율(Y_1), DMA 생성농도(Y_2), DMF 생성농도(Y_3) 및 $\text{NO}_2\text{-N}$ 생성농도(Y_4)에 대한 모형들이 p-값이 각각 0.681 (Y_1), 0.6 (Y_2), 0.073 (Y_3) 및 0.637 (Y_4)로 0.05보다 커 귀무가설을 채택해 모든 모형이 적합한 것으로 나타났다.

3.3. NDMA 분해 및 부산물 생성에 대한 반응모델로부터 인자분석

Table 5는 독립변수(X_1, X_2, X_3)들은 다항 모델식(Y_1, Y_2, Y_3, Y_4)에 각 변수들이 NDMA 분해와 NDMA 부산물 생성에 있어 어떤 영향을 주는지를 판단하기 위해 요인분석을 수행하였다. Table 5에서 보여주는 효과(effect)는 인자의 각 수준(high level, low level)에서 얻어진 측정치 평균의 차이를 보여 주며 특히, effect에 대한 음(-)의 값은 인자의 수준이 높아 질수록 측정치가 낮은 값을 보여주고 있음을 의미한다. 또한 가설검정을 통해 각각 인자의 통계적 유의성을 통해 전체 주 효과 항, 순수이차항 및 교호항 등이 모델에 어떤 기여를 하는지를 확인 할 수 있었는데 앞서 Table 4에서는 각 항별 (선

Table 4. Analysis of variance (ANOVA) for NDMA degradation and by-product formation

| Y_1 | Source | DF ^{a)} | Seq SS | Adj SS | Adj MS | F | P |
|-------|----------------|------------------|----------|----------|----------|--------|--------|
| | Model | 9 | 10,291 | 10,291 | 1,143.4 | 12.22 | 0.007 |
| | Linear | 3 | 8,589.7 | 8,579.7 | 2,859.9 | 30.6 | 0.001 |
| | Quadratic | 3 | 209.3 | 209.3 | 69.78 | 0.75 | 0.569 |
| | Cross-product | 3 | 1,501.4 | 1,501.4 | 500.5 | 5.35 | 0.05 |
| | Residual error | 5 | 467.7 | 467.7 | 93.54 | | |
| | Lack of fit | 3 | 218.4 | 218.4 | 72.81 | 0.58 | 0.681 |
| | Pure error | 2 | 249.2 | 249.2 | 124.62 | | |
| | Total | 14 | 1,0758.1 | | | | |
| Y_2 | Source | DF ^{a)} | Seq SS | Adj SS | Adj MS | F | P |
| | Model | 9 | 1,751.3 | 1,751.3 | 194.6 | 95.43 | 0.0001 |
| | Linear | 3 | 774.3 | 774.3 | 258.1 | 126.57 | 0.0001 |
| | Quadratic | 3 | 968.1 | 968.1 | 322.7 | 158.2 | 0.0001 |
| | Cross-product | 3 | 8.98 | 8.98 | 2.994 | 1.47 | 0.329 |
| | Residual error | 5 | 10.2 | 10.2 | 2.04 | | |
| | Lack of fit | 3 | 5.51 | 5.51 | 1.84 | 0.78 | 0.60 |
| | Pure error | 2 | 4.69 | 4.69 | 2.43 | | |
| | Total | 14 | 1,761.5 | | | | |
| Y_3 | Source | DF ^{a)} | Seq SS | Adj SS | Adj MS | F | P |
| | Model | 9 | 19.81 | 19.81 | 2.201 | 75.15 | 0.001 |
| | Linear | 3 | 8.594 | 8.594 | 2.865 | 35.33 | 0.001 |
| | Quadratic | 3 | 9.053 | 9.053 | 3.018 | 37.22 | 0.001 |
| | Cross-product | 3 | 2.165 | 2.165 | 0.722 | 8.90 | 0.019 |
| | Residual error | 5 | 0.41 | 0.41 | 0.0081 | | |
| | Lack of fit | 3 | 0.385 | 0.385 | 0.129 | 12.85 | 0.073 |
| | Pure error | 2 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | | |
| | Total | 14 | 20.22 | | | | |
| Y_4 | Source | DF ^{a)} | Seq SS | Adj SS | Adj MS | F | P |
| | Model | 9 | 6,399.3 | 6,399.3 | 711.03 | 35.67 | 0.001 |
| | Linear | 3 | 5,760.14 | 5,760.14 | 1,920.05 | 96.32 | 0.0001 |
| | Quadratic | 3 | 60.45 | 60.45 | 20.15 | 1.01 | 0.461 |
| | Cross-product | 3 | 578.72 | 578.72 | 192.91 | 9.68 | 0.016 |
| | Residual error | 5 | 99.67 | 99.67 | 19.93 | | |
| | Lack of fit | 3 | 50.69 | 50.69 | 16.90 | 0.69 | 0.637 |
| | Pure error | 2 | 48.98 | 48.98 | 24.49 | | |
| | Total | 14 | 6,498.97 | | | | |

a) DF: Degree of freedom

b) Seq SS: Sum of squares

c) F value = MSR/MSE

d) The p-value defined as the smallest level of significance leading to rejection of the null hypothesis

Table 5. Estimated Factor effect for NDMA degradation and by-product formation

| | Source | Term | T | P | Significance | Effect |
|----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------|--------------|------------------|
| Y ₁ | Intercept | β_0 | 7.838 | 0.001 | ○ | (+) Synergistic |
| | Linear | X ₁ | 4.701 | 0.005 | ○ | (+) Synergistic |
| | | X ₂ | -2.314 | 0.069 | × | (-) Antagonistic |
| | | X ₃ | -8.017 | 0.0001 | ○ | (-) Antagonistic |
| | Quadratic | X ₁ ² | 1.086 | 0.327 | × | (+) Synergistic |
| | | X ₂ ² | 1.022 | 0.354 | × | (+) Synergistic |
| | | X ₃ ² | 0.565 | 0.597 | × | (+) Synergistic |
| | | Cross-product | X ₁ X ₂ | -2.363 | 0.065 | × |
| | X ₂ X ₃ | | 2.854 | 0.036 | ○ | (+) Synergistic |
| | X ₁ X ₃ | | -1.525 | 0.188 | × | (-) Antagonistic |
| Y ₂ | Intercept | β_0 | 40.2 | 0.001 | ○ | (+) Synergistic |
| | Linear | X ₁ | -7.84 | 0.001 | ○ | (-) Antagonistic |
| | | X ₂ | 6.63 | 0.001 | ○ | (+) Synergistic |
| | | X ₃ | 16.6 | 0.001 | ○ | (+) Synergistic |
| | Quadratic | X ₁ ² | -9.91 | 0.001 | ○ | (-) Antagonistic |
| | | X ₂ ² | -9.95 | 0.001 | ○ | (-) Antagonistic |
| | | X ₃ ² | -18.4 | 0.001 | ○ | (-) Antagonistic |
| | Cross-product | X ₁ X ₂ | -2.0 | 0.096 | × | (-) Antagonistic |
| | | X ₂ X ₃ | -0.14 | 0.894 | × | (-) Antagonistic |
| | | X ₁ X ₃ | 0.46 | 0.668 | × | (+) Synergistic |
| Y ₃ | Intercept | β_0 | 20.1 | 0.0001 | ○ | (+) Synergistic |
| | Linear | X ₁ | -0.931 | 0.394 | × | (-) Antagonistic |
| | | X ₂ | 6.307 | 0.001 | ○ | (+) Synergistic |
| | | X ₃ | 8.083 | 0.001 | ○ | (+) Synergistic |
| | Quadratic | X ₁ ² | -4.01 | 0.01 | ○ | (-) Antagonistic |
| | | X ₂ ² | -4.091 | 0.009 | ○ | (-) Antagonistic |
| | | X ₃ ² | -9.540 | 0.001 | ○ | (-) Antagonistic |
| | Cross-product | X ₁ X ₂ | 4.565 | 0.006 | ○ | (+) Synergistic |
| | | X ₂ X ₃ | -0.492 | 0.644 | × | (-) Antagonistic |
| | | X ₁ X ₃ | 2.370 | 0.064 | × | (+) Synergistic |
| Y ₄ | Intercept | β_0 | 11.37 | 0.0001 | ○ | (+) Synergistic |
| | Linear | X ₁ | 8.43 | 0.0001 | ○ | (+) Synergistic |
| | | X ₂ | 4.221 | 0.008 | ○ | (+) Synergistic |
| | | X ₃ | -14.14 | 0.0001 | ○ | (-) Antagonistic |
| | Quadratic | X ₁ ² | 0.979 | 0.372 | × | (+) Synergistic |
| | | X ₂ ² | 0.247 | 0.814 | × | (+) Synergistic |
| | | X ₃ ² | -1.334 | 0.240 | × | (-) Antagonistic |
| | Cross-product | X ₁ X ₂ | 0.963 | 0.380 | × | (+) Synergistic |
| | | X ₂ X ₃ | -3.35 | 0.020 | ○ | (-) Antagonistic |
| | | X ₁ X ₃ | -4.11 | 0.009 | ○ | (-) Antagonistic |

^{a)} Indicates that the term was significant at 1% (p-value)

형(주 효과), 비선형(순수이차, 교호항))로 전체에 대한 해석을 제시하였고 Table 5는 해당 항별 인자에 대한 유의성 및 효과를 분석하여 제시하였다.

우선 반응모델 NDMA 제거율(Y₁)에 대한 선형항(linear term) 중 X₁ (UV 강도)와 X₃ (pH), 교호항(cross-product) 중 X₂ (NDMA 농도) × X₃ (pH) 등이 전체 모델 NDMA 제거율(Y₁)에 영향을 주는 것으로 나타났다(p<0.01, p<0.05).

반응모델 NDMA 제거율(Y₁)은 X₁(UV 강도)이 증가함에 따

라 상승적인 영향(synergistic effect)을 주었고 X₃ (pH)이 감소함에 따라 1차식인 선형항(linear term)에 반대영향(antagonistic effect)을 주었으며 특히 2차식에서는 X₂ (NDMA 농도)와 X₃ (pH)가 상호작용하여 증가할수록 교호항(cross-product term)에 상승적인 영향(synergistic effect)을 주는 것으로 확인되었다. 기존연구에 Stefan와 Bolton 등에 의하면 NDMA의 광흡수 스펙트럼은 228 nm($\epsilon = 7378 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)를 정점으로 가장 강하게 흡수하고 332 nm

($\epsilon=109 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)에서 약하게 흡수된다고 했었는데, 첫 번째 흡수대역(absorption band)은 전이대역(transition band)에 관련되어 반면에 두 번째 흡수대역은 분자내부의 전하이동에 관련되어 있다⁸⁾. UV가 조사되면 NDMA분자의 N-N본드가 떨어지고 추가제거과정을 포함한 활성라디칼을 생성된다. 이 생성되어 UV 조사량이 증가하면 증가할수록 NDMA 광흡수에 의한 N-N bond 파괴로 인한 제거율이 증가한다. NDMA 제거 시 pH의 영향은 AOP(advanced oxidation process)공정에서 유기물질이 분해되면서 생성되는 CO_2 가 수중에서 pH에 따라 HCO_2^{3-} , CO_2^{3-} 의 형태로 존재하여 scavenger 역할을 하기 때문에 pH가 낮을수록 제거효율이 증가한다고 보고하고 있다. 이는 높은 pH에서는 HCO_2^{3-} 보다 반응속도가 28배 빠른 CO_2^{3-} 의 분율이 증가하여 광분해를 더욱 저해하기 때문이다.⁹⁾ 본 연구에서도 pH가 증가할수록 제거율이 NDMA 제거율이 감소하는 반대작용(antagonistic effect)을 볼 수 있다. 또한 NDMA 농도와 pH는 NDMA와 pH가 동시에 감소할수록 상호작용에 의해 NDMA 제거율에 상승작용(synergistic effect)으로 영향을 주는 것을 확인할 수 있다.

반응모델 DMA 생성농도(Y_2)에 대한 각 변수들의 영향을 분석한 결과 교호항(cross-product term)을 제외한 1차 선형항(linear term)과 순수이차항(quadratic term)은 모두

반응모델 DMA 생성농도(Y_2)에 유의하게 영향을 주었다($p < 0.01$). 1차항에서 X_1 (UV 강도)와 X_3 (pH)은 Y_2 에 양의 작용(synergistic effect)으로 유의하게 영향을 주었으나($p < 0.01$) X_1 (UV 강도)은 음의 작용(antagonistic effect)으로 유의하게 영향을 주었다($p < 0.01$). 특히 2차식의 순수이차항(quadratic term)의 X_1^2 (UV 강도), X_2^2 (NDMA 농도) 및 X_3^2 (pH) 등은 DMA 생성농도(Y_2)에 모두 음의 작용(antagonistic effect)으로 유의하게 영향을 주었다($p < 0.01$). NDMA가 광분해시 발생하는 주된 부산물 중 하나인 dimethylamine (CH_3NO_2)은 조사된 광량, 초기 NDMA 농도 및 수중 pH 조건에 따라 dimethylamine(CH_3NO_2)의 발생농도가 좌우된다. 본 연구로부터 광조사량이 증가할수록 초기 NDMA 및 pH 가 감소할수록 dimethylamine (CH_3NO_2)이 선형적으로 증가됨을 확인할 수 있었다. 그러나 조사된 광량, 초기 NDMA 농도 및 수중 pH의 양이 커지면 커질수록 음의 효과로 DMA 생성농도(Y_2) 모델에 영향을 주는 것으로 확인하였다.

반응모델 DMF 생성농도(Y_3)에 대한 각 변수들의 영향을 분석한 결과 반응모델 DMA 생성농도(Y_2)의 결과와 유사하게 교호항(cross-product term)을 제외한 1차 선형항(linear term)중 X_2 (NDMA 농도)와 X_3 (pH), 순수이차항(quadratic term) 등이 반응모델 DMF 생성농도(Y_3)에 유의하게 영향을

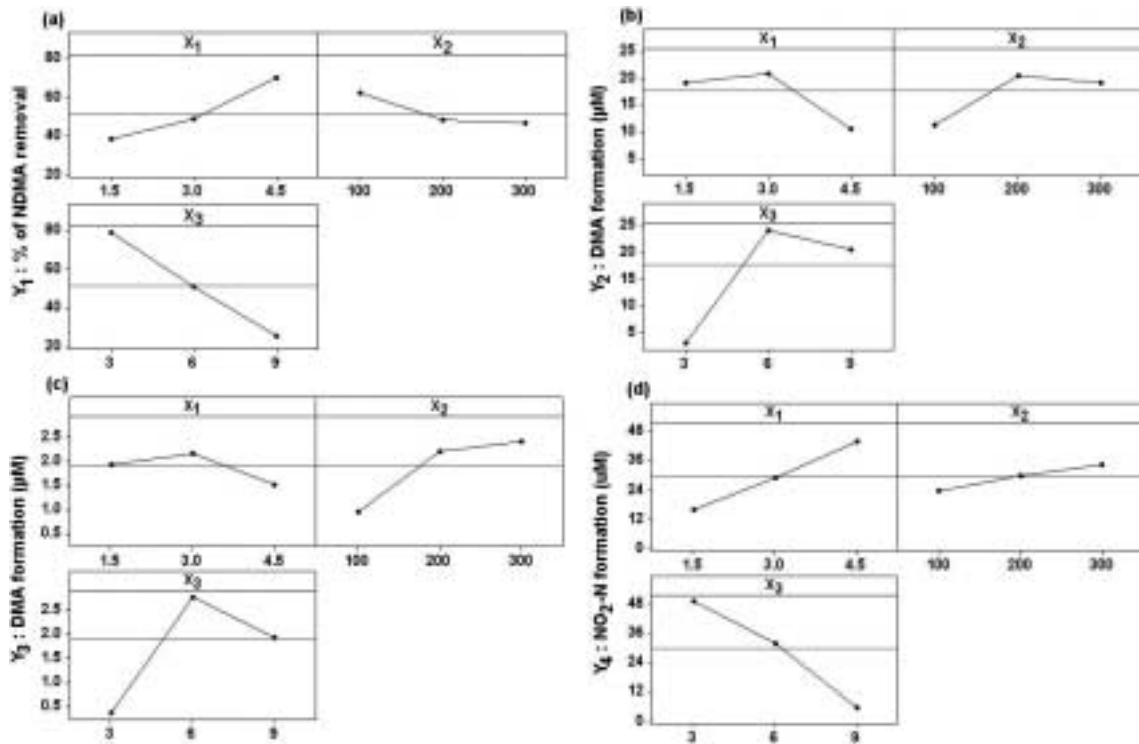


Fig. 6. Mean main effect plot of 3 factors (X_1 (UV intensity, mW/cm^2), X_2 (NDMA conc, μM) and X_3 (pH)) for Y_1 (% of NDMA removal) (a), Y_2 (DMA conc. (μM)) (b), Y_3 (DMF conc. (μM)) (c) and Y_4 ($\text{NO}_2\text{-N}$ conc (μM)) (d).

주었다.

반응모델 Y_4 (NO₂-N 생성농도)에 대한 각 변수들의 영향을 분석한 결과 1차 선형항 (linear term)은 X_2 (NDMA 농도)와 X_3 (pH)가 양의 작용 (synergistic effect)으로 유의하게 영향을 주었고($p < 0.01$) X_3 (pH)은 음의 작용(antagonistic effect)으로 영향을 주었다. 또한 교호항(cross-product) 중 X_2 (NDMA 농도) \times X_3 (pH)와 X_1 (UV 강도)와 X_3 (pH) 등은 반응모델 Y_4 (NO₂-N 생성농도)에 모두 음의 작용(antagonistic effect)으로 유의하게 영향을 주었다.

3.4. NDMA 분해 및 부산물 생성에 대한 변수에 대한 주효과 및 상호작용

각 변수들 내의 수준들이 반응값에 영향을 주는지를 판단하기 위해 주효과도(main effect)와 상호작용(interaction) 분석을 수행하였다. 우선, 주효과도(main effect)는 수준 평균의 변화를 비교했을 때 반응(response)에 가장 많은 영향을 미치는 인자를 확인할 수 있었는데 인자 수준에 따라 반응에 미치는 영향이 다른 경우 주효과(main effect)가 존재하였고, 두 가지 수준이 있는 인자의 경우 한 수준이 다른 수준에 비해 평균을 증가시키는 것으로 나타났다.

Fig. 6은 3개 변수(X_1 (UV 강도), X_2 (NDMA 농도) 및 X_3 (pH))들 내에 존재하는 최소값(-), 중간값(0) 및 최대값(+)

들이 각 반응값(NDMA 제거율(Y_1), DMA 생성농도(Y_2), DMF 생성농도(Y_3) 및 NO₂-N 생성농도(Y_4))에 가장 큰 영향을 미치는 값을 찾기 위한 것으로 3개 변수들의 주효과도 분석결과 Y_1 (NDMA 제거율), Y_2 (DMA 생성농도), Y_3 (DMF 생성농도) 및 Y_4 (NO₂-N 생성농도) 등 반응값은 자외선 강도 X_1 (UV 강도)의 영향이 각 NDMA 분해 및 부산물 생성에 가장 주도적으로 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 두 인자 간의 상호작용(interaction relationship)을 표시한 상호효과 그래프로 반응에 대한 두 인자의 상호작용 효과를 시각화하고 효과의 상대적 강도를 비교하여 나타내었다. 상호작용은 한 인자(factor)의 수준 변화로 인한 반응(response)의 변화가 다른 인자(factor)에 대한 동일한 두 수준의 영향을 받는 경우 발생하기 때문에 즉, 두 번째 요인에 따라 첫 번째 요인의 효과가 달라지게 되는데, 3개 변수(X_1 (UV 강도), X_2 (NDMA 농도) 및 X_3 (pH))들 내에 존재하는 수준들 사이에 존재하는 각 상호작용에 효과에 대한 결과는 다음 아래와 같다.

- Y_1 (NDMA 제거율)에 미치는 상호작용 순서: $X_2X_3 > X_1X_2 > X_1X_3$
- X_1 (UV 강도): 1.5 mW/cm² \times X_2 (NDMA 농도): 100 μ M
- X_2 (NDMA conc): 200 μ M \times X_3 (pH): 6

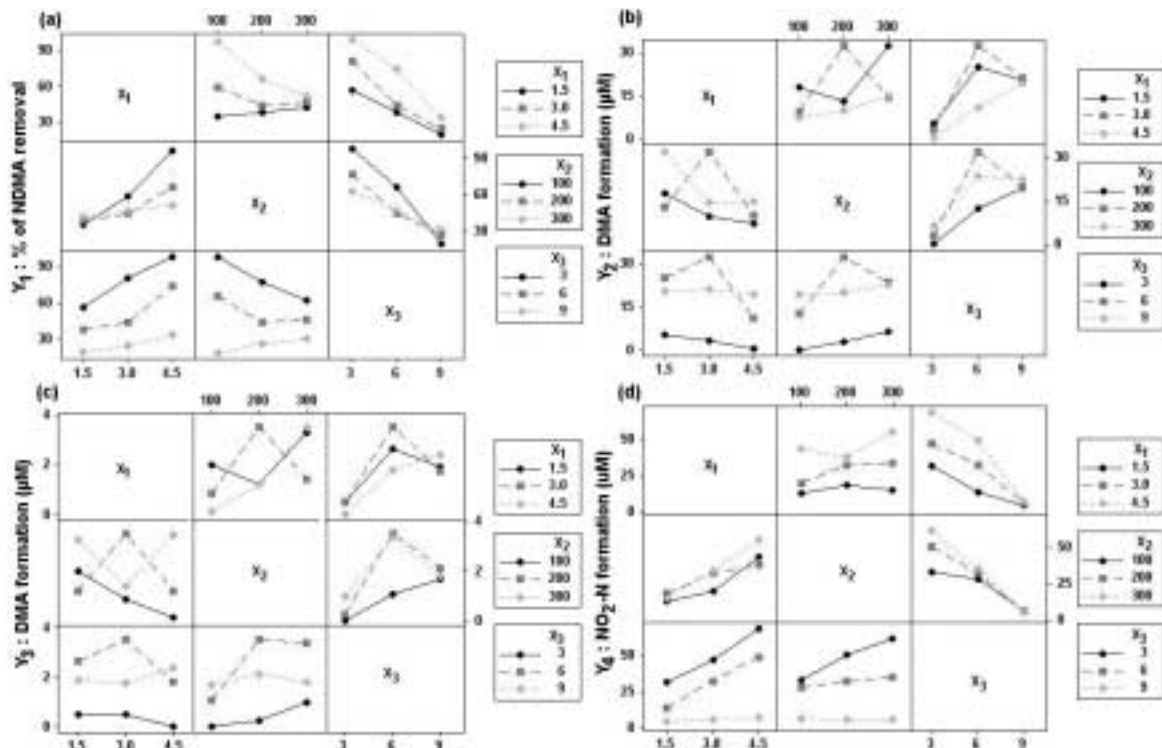


Fig. 7. Mean interaction effect plot of 3 factors (X_1 (UV intensity, mW/cm²), X_2 (NDMA conc, μ M) and X_3 (pH)) for Y_1 (% of NDMA removal) (a), Y_2 (DMA conc. (μ M)) (b), Y_3 (DMF conc. (μ M)) (c) and Y_4 (NO₂-N conc (μ M)) (d).

- $X_3(\text{pH}): 6 \times X_1(\text{UV 강도}): 3 \text{ mW/cm}^2$
- Y_2 (DMA 생성농도)에 미치는 상호작용 순서: $X_1X_2 > X_1X_3 > X_2X_3$
- $X_1(\text{UV 강도}): 3 \text{ mW/cm}^2 \times X_2(\text{NDMA 농도}): 200 \mu\text{M}$
- $X_2(\text{NDMA 농도}): 200 \mu\text{M} \times X_3(\text{pH}): 6$
- $X_3(\text{pH}): 6 \times X_1(\text{UV 강도}): 3 \text{ mW/cm}^2$
- Y_3 (DMF 생성농도)에 미치는 상호작용 순서: $X_1X_2 > X_1X_3 > X_2X_3$
- $X_1(\text{UV 강도}): 3 \text{ mW/cm}^2 \times X_2(\text{NDMA 농도}): 200 \mu\text{M}$
- $X_2(\text{NDMA 농도}): 200 \mu\text{M} \times X_3(\text{pH}): 6$
- $X_3(\text{pH}): 6 \times X_1(\text{UV 강도}): 3 \text{ mW/cm}^2$
- Y_4 ($\text{NO}_2\text{-N}$ 생성농도)에 미치는 상호작용 순서: $X_2X_3 > X_1X_2 > X_1X_3$
- $X_1(\text{UV 강도}): 3 \text{ mW/cm}^2 \times X_2(\text{NDMA 농도}): 100 \mu\text{M}$
- $X_2(\text{NDMA 농도}): 200 \mu\text{M} \times X_3(\text{pH}): 3$
- $X_3(\text{pH}): 3 \times X_1(\text{UV 강도}): 3 \text{ mW/cm}^2$

위 결과로부터 NDMA 제거율(Y_1), DMA 생성농도(Y_2), DMF 생성농도(Y_3) 및 $\text{NO}_2\text{-N}$ 생성농도(Y_4)에 대한 2차식에 대한 상호작용은 한 변수가 낮은 수준에서 높은 수준으로 바뀔 때 반응 평균의 변형이 두 번째 요인의 수준에 따라 달라지고 선이 수평 상태에서 많이 벗어날수록 효과의 강도가 큰 것으로 조사되었다. NDMA 제거율(Y_1)과 $\text{NO}_2\text{-N}$ 생성농도(Y_4)의 경우는 NDMA 초기농도와 초기 pH에서 DMA 생성농도(Y_2)와 DMF 생성농도(Y_3)는 UV 강도와 NDMA 초기농도 사에서 강한 상호작용을 보여주고 있다.

3.5. NDMA 분해 및 부산물 생성에 대한 최적반응조건 결정

2차 반응표면 모형식이 추정될 경우 반응변수를 최적화하는 최적공정조건(optimal response condition)을 구할 수 있다. Fig. 8~11은 2차원 등고선 그래프를 통해 NDMA 산화 반응에 따른 $X_1(\text{UV 강도})$, $X_2(\text{NDMA 농도})$ 및 $X_3(\text{pH})$ 가 NDMA 제거율(Y_1), DMA 생성농도(Y_2), DMF 생성농도(Y_3) 및 $\text{NO}_2\text{-N}$ 생성농도(Y_4)에 미치는 영향을 원래부호 변수로 각 조건별로 제시하였다. 등고선 그래프로부터 최적의 NDMA 제거율(Y_1)에 대한 변수들의 상호작용 영향범위는 $X_1(\text{UV 강도})\text{-}X_2(\text{NDMA 농도})$ 에서 $X_1(\text{UV 강도})$ 은 $4 \text{ mW/cm}^2\sim 4.5 \text{ mW/cm}^2$, $X_2(\text{NDMA 농도})$ 은 $100 \mu\text{M}\sim 150 \mu\text{M}$, $X_1(\text{UV 강도})\text{-}X_3(\text{pH})$ 에서는 $X_1(\text{UV 강도})$ 은 $3.5 \text{ mW/cm}^2\sim 4.5 \text{ mW/cm}^2$, $X_3(\text{pH})$ 에서는 $3\sim 4.5$, $X_2(\text{NDMA 농도})\text{-}X_3(\text{pH})$ 에서는 $X_2(\text{NDMA 농도})$ 은 $100 \mu\text{M}\sim 120 \mu\text{M}$,

$X_3(\text{pH})$ 은 $3\sim 4$ 에서 최적범위를 보였다.

최적의 DMA 생성농도(Y_2)에 대한 변수들의 상호작용 영향 범위는 $X_1(\text{UV 강도})\text{-}X_2(\text{NDMA 농도})$ 에서 $X_1(\text{UV 강도})$ 은 $2 \text{ mW/cm}^2\sim 3 \text{ mW/cm}^2$, $X_2(\text{NDMA 농도})$ 은 $180 \mu\text{M}\sim 280 \mu\text{M}$, $X_1(\text{UV 강도})\text{-}X_3(\text{pH})$ 에서 $X_1(\text{UV 강도})$ 은 $1.5 \text{ mW/cm}^2\sim 3.5 \text{ mW/cm}^2$, $X_2(\text{NDMA 농도})\text{-}X_3(\text{pH})$ 에서는 $X_2(\text{NDMA 농도})$ 은 $150 \mu\text{M}\sim 300 \mu\text{M}$, $X_3(\text{pH})$ 은 $5.5\sim 8.5$, 에서 최적범위를 보였다. 최적의 DMF 생성농도(Y_3)에 대한 변수들의 상호작용 영향범위는 $X_1(\text{UV 강도})\text{-}X_2(\text{NDMA 농도})$ 에서 $X_1(\text{UV 강도})$ 은 $2.5 \text{ mW/cm}^2\sim 3.5 \text{ mW/cm}^2$, $X_2(\text{NDMA 농도})$ 은 $180 \mu\text{M}\sim 300 \mu\text{M}$, $X_1(\text{UV 강도})\text{-}X_3(\text{pH})$ 에서 $X_1(\text{UV 강도})$ 은 $1.5 \text{ mW/cm}^2\sim 3.8 \text{ mW/cm}^2$, $X_3(\text{pH})$ 은 $5.2\sim 8$, $X_2(\text{NDMA 농도})\text{-}X_3(\text{pH})$ 에서는 $X_2(\text{NDMA 농도})$ 은 $150 \mu\text{M}\sim 300 \mu\text{M}$, $X_3(\text{pH})$ 은 $4.8\sim 8.5$ 에서 최적범위를 보였다. 최적의 $\text{NO}_2\text{-N}$ 생성농도(Y_4)에 대한 변수들의 상호작용 영향범위는 $X_1(\text{UV 강도})\text{-}X_2(\text{NDMA 농도})$ 에서 $X_1(\text{UV 강도})$ 은 $4 \text{ mW/cm}^2\sim 4.5 \text{ mW/cm}^2$, $X_2(\text{NDMA 농도})$ 은 $230 \mu\text{M}\sim 300 \mu\text{M}$, $X_1(\text{UV 강도})\text{-}X_3(\text{pH})$ 에서 $X_1(\text{UV 강도})$ 은 $3.8 \text{ mW/cm}^2\sim 4.5 \text{ mW/cm}^2$, $X_3(\text{pH})$ 은 $3\sim 4.8$, $X_2(\text{NDMA 농도})\text{-}X_3(\text{pH})$ 에서는 $X_2(\text{NDMA 농도})$ 은 $200 \mu\text{M}\sim 300 \mu\text{M}$, $X_3(\text{pH})$ 은 $3\sim 4.8$ 에서 최적범위를 보였다.

반응조건은 각각의 조건에 따라 복잡하게 상호작용을 하기 때문에 반응치와 반응인자와의 관계 및 곡률효과의 파악 등을 우선 분석하지만 최적의 조건을 찾기란 매우 난해하다.^{10,11} 이것은 원래모형에는 일차항뿐만 아니라 교호작용을 나타내는 2차 항이 포함되어 있기 때문이다. 따라서 식 (9)~(12)의 각 반응값(Y)에 대한 X 로 미분하여 정상점(stationary point)을 구할 수 있으며 추정된 2차 반응표면식의 형태에 따라 최대, 최소 혹은 변곡점인지를 판정하기 위한 방법으로 정준분석(canonical analysis) 및 능선분석(ridge analysis)을 식 (13)~(15)에 따라 수행한 결과 2차 반응표면식을 행렬로 전환한 후 행렬에 대한 고유치(eigen values)를 구하여 모두 음수이면 최대값(maximum point), 모두 양수이면 최소값(minimum point) 및 양수와 음수가 섞여 있으면 변곡점(saddle point)으로 판정된다.^{12,13} 우선 NDMA 제거율(Y_1)은 변곡점(saddle point), DMA 생성농도(Y_2)는 최대값(maximum point), DMF 생성농도(Y_3)는 역시 최대값(maximum point)으로 판명되었으며 $\text{NO}_2\text{-N}$ 생성농도(Y_4)는 변곡점(saddle point)으로 판정되었다. 또한 각 3개의 변수에 대한 각 반응값의 최적의 조건은 Table 6에 제시하였다.

$$\left[\frac{\partial f_{UV \text{ intensity}}}{\partial X_1} \right] X_2 X_3 = 0 \quad (13)$$

$$\left[\frac{\partial f_{NDMA \text{ conc.}}}{\partial X_2} \right] X_1 X_3 = 0 \quad (14)$$

$$\left[\frac{\partial f_{pH}}{\partial X_3} \right] X_1 X_2 = 0 \quad (15)$$

Table 6에서 최대점에서 추측한 NDMA 제거율(Y_1)에 대한 반응값은 99.3 % 으로 나타났고 그 때 최적의 반응조건들은 UV 강도 (X_1) = 4.5 mW/cm², NDMA 농도 (X_2) = 190 uM 그리고 pH (X_3) = 3.2로 나타났다. DMA 생성농도(Y_2)에 대한 반응값은 35.2 uM으로 나타났고 그 때 최적의 반응조건들은 UV 강도 (X_1) = 3 mW/cm², NDMA 농도 (X_2) = 220 uM 그리고 pH (X_3) = 6.3로 나타났다. DMF 생성농도(Y_3)에 대한 반응값은 3.7 uM으로 나타났고 그 때 최적의 반응조건들은 UV 강도 (X_1) = 4.5 mW/cm², NDMA conc (X_2) = 290 uM 그리고 pH (X_3) = 6.2로 나타났다. 마지막으로 NO₂-N 생성농도(Y_4)에 대한 반응값은 74.5 uM으로 나타났고 그 때 최적의 반응조건들은 UV 강도 (X_1) = 4.5 mW/cm², NDMA 농도 (X_2) = 200 uM 그리고 pH (X_3) = 3.1로 나타났다. 기존 대부분 연구는 난분해성 오염물질 분해 및 부산물 특성을 한 가지 변수 내에 수준(level)을 변화하면서 수행했던 OFAT(one factor at a time) 방법과 달리 모든 변수들 내 모든 수준들이 실험계획법의 램덤화 및 반복성 원리에 따라 등간격 배열에 의한 MFAST(multi-factors at the same time) 방법으로 본 연구는 수행하였다. 기존 OFAT는 각 변수들 사이에 상호작용 및 반응 값에 기여도 등에 연구결과를 도출 할 수 없을 뿐만 아니라 통계학적 및 수학적 모델식을 도출할 수 없다. 따라서 향후 이런 연구를 통해 신규로 환경설비 및 환경관련 공정을 설계하기 위한 연구로 활용될 것으로 판단된다. 또한 지표수, 지하수, 하·폐수 처리장을 포함한 정수장으로부터 검출 가능한 지역을 선정하여 NDMA에 대한 체계적인 모니터링을 추진해야 되며 국내

실정에 맞는 제거기술이 필요하다. 향후 UV 광분해 외에 여러 가지 촉매를 이용한 처리방법 및 NDMA의 전구물질에 대한 제거기술을 향후 수행할 계획이다.

4. 결론

UV 광분해 공정을 이용하여 난분해성 오염물질 N-Nitrosodimethylamine(NDMA) 분해 및 부산물 생성에 대한 실험을 수행하였으며 이 때 UV 광분해 반응은 크게 3가지 요인 UV 강도 (X_1), NDMA 초기농도 (X_2) 그리고 pH (X_3)에 지배받기 때문에 이들 분해조건 특성을 파악하고 분석하여 최적의 반응(결과)을 도출하고자 박스-벤켄법(Box- Behnken method)을 이용한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 228 nm 자외선 영역에서 NDMA가 흡수되어 NDMA의 분자구조를 파괴되는 동시에 광분해의 부산물로 dimethylamine (DMA), dimethylformamide (DMF) 와 아질산염 (NO₂-N) 등이 주로 생성되었으며 8 min 내외 99% NDMA가 분해되었으며 10 min에서 완전히 제거되었다.
- 2) UV 광분해 공정에서 반응표면분석법을 이용한 수학적 및 통계학적 분석에 의해 도출된 NDMA 제거율(Y_1), DMA 생성농도(Y_2), DMF 생성농도(Y_3) 및 NO₂-N 생성농도(Y_4)에 대한 모든 모델 예측식은 유의확률이 $p < 0.01$ 로서 1% 이하의 높은 유의성을 나타냈다.
- 3) 반응모델에 대한 기여율 분석결과 Y_1 ($R_2=96\%$, Adjusted $R_2=88\%$), Y_2 ($R_2=99.4\%$, Adjusted $R_2=98.4\%$), Y_3 ($R_2=98\%$, Adjusted $R_2=94.4\%$), Y_4 ($R_2=98.5\%$, Adjusted $R_2=95.7\%$) 등으로 반응모델에 높은 설명력을 제시하였고 또한 모든 반응모델에 대한 수정 결정계수(Adjusted R_2)값이 결정계수(R_2)값 10% 내 차이를 제시함에 따라 모 집단 설명이 가능한 변동량 추정을 확인하였다.
- 4) 2차 반응모델로부터 주 효과(main effect) 1차 선형항

Table 6. Optimum levels of the variables, confirmed stationary points and optimized values for responses

| Optimal conditions for variables | Stationary points | Optimized values for responses |
|-----------------------------------|-------------------|--------------------------------|
| $X_1 = 4.5, X_2 = 190, X_3 = 3.2$ | Saddle | $Y_1: 99.3$ |
| $X_1 = 3, X_2 = 220, X_3 = 6.3$ | Maximum | $Y_2: 35.2$ |
| $X_1 = 4.5, X_2 = 290, X_3 = 6.2$ | Maximum | $Y_3: 3.7$ |
| $X_1 = 4.5, X_2 = 200, X_3 = 3.1$ | Saddle | $Y_4: 74.5$ |

X_1 :UV intensity (mW/cm²), X_2 :NDMA conc. (uM), X_3 :pH

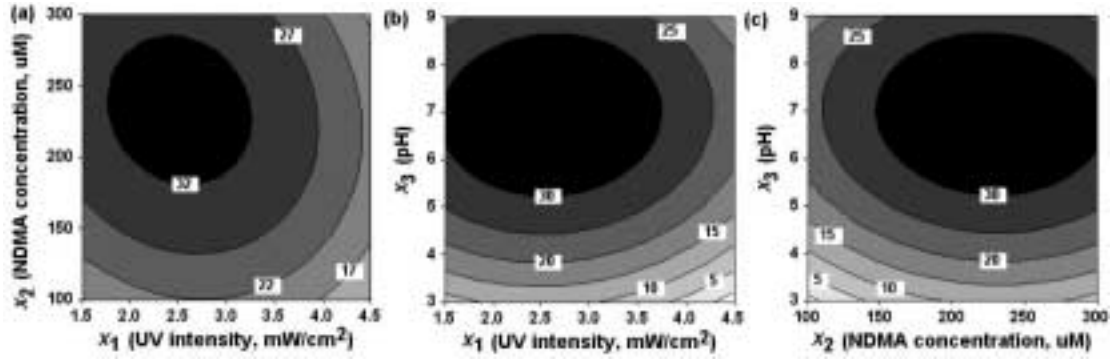


Fig. 8. Response contour plot (2D) of % of NDMA removal (%) in uncoded value.

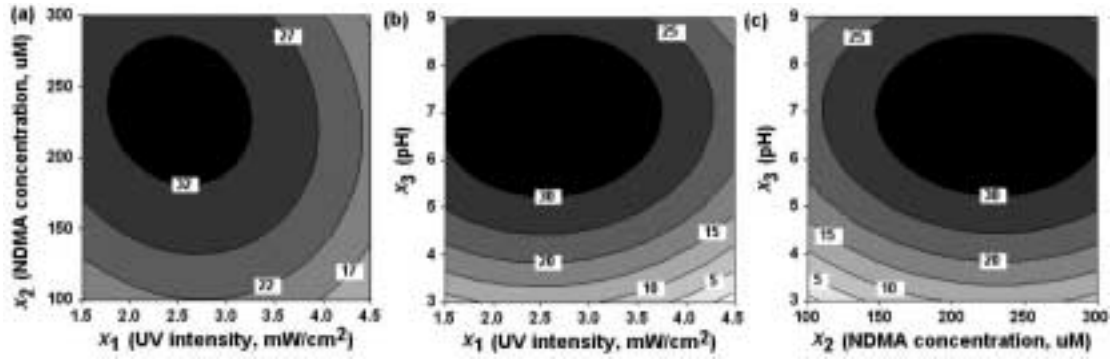


Fig. 9. Response contour plot (2D) of DMA formation (μM) in uncoded value.

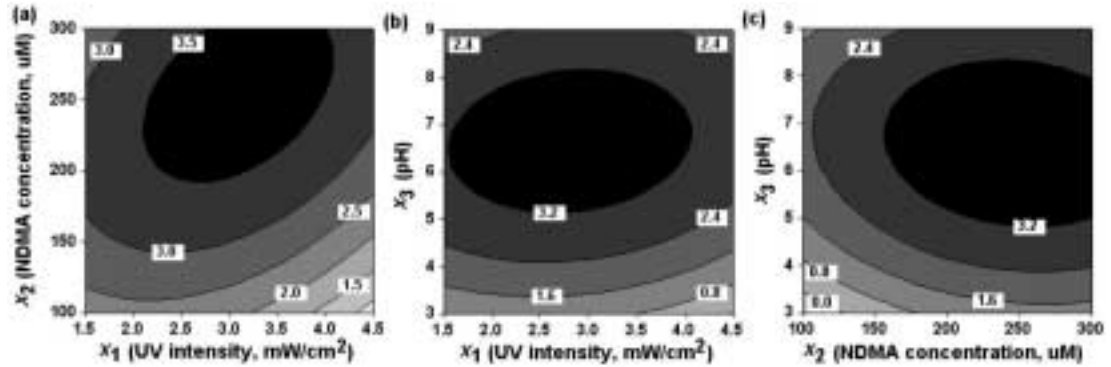


Fig. 10. Response contour plot (2D) of DMF formation (μM) in uncoded value.

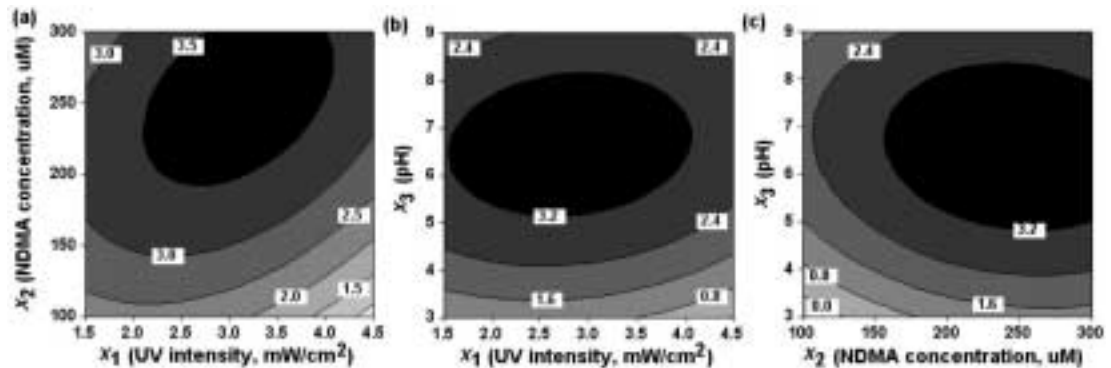


Fig. 11. Response contour plot (2D) of $\text{NO}_2\text{-N}$ formation (μM) in uncoded value.

(linear term)을 분석한 결과 자외선 강도 X_1 (UV intensity)의 영향이 각 NDMA 분해 및 부산물 생성에 가장 주도적으로 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었고 상호효과(interaction effect) 2차 곡선항(non-linear term)에서는 NDMA 제거율(Y_1)과 $\text{NO}_2\text{-N}$ 생성농도(Y_4)의 경우는 NDMA 초기농도(X_2)와 pH(X_3), DMA 생성농도(Y_2)와 DMF 생성농도(Y_3)는 UV 강도(X_1)와 NDMA 초기농도(X_2)에서 강한 상호작용을 보여 주고 있다.

- 5) 정준 및 능선분석을 통하여 NDMA 제거율(Y_1), DMA 생성농도(Y_2), DMF 생성농도(Y_3) 및 $\text{NO}_2\text{-N}$ 생성농도(Y_4)의 각 최적의 반응점은 Y_1 : 99.3 % (X_1 : 4.5 mW/cm², X_2 : 190 uM, X_3 : 3.2), Y_2 : 35.2 uM (X_1 : 3 mW/cm², X_2 : 220 uM, X_3 : 6.3), Y_3 : 3.7 uM (X_1 : 4.5 mW/cm², X_2 : 290 uM, X_3 : 6.2) 및 Y_4 : 74.5 uM (X_1 : 4.5 mW/cm², X_2 : 200 uM, X_3 : 3.1) 등으로 나타났다.

KSEE

사 사

이 논문 또는 저서는 2008년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임 [KRF-2008-359-2008-1-D00012]

참고문헌

- Andrzejewski, P., Hordern, B. K., Nawrocki, J. "The hazard of N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during water disinfection with strong oxidants," *Desalination*, **176**(1-3), 37~45(2005).
- Choi, J., Valentine, R. L., "Formation of Nnitrosodimethylamine (NDMA): a new disinfection by-product," *Water Res.*, **36**(4), 817~824(2002).
- Chung, J., Ahn, C. H., Chen, Z., Rittmann, B. E., "Bio-reduction of N-nitrosodimethylamine (NDMA) using a hydrogen-based membrane biofilm reactor," *Chemosphere*, **70**(3), 516~520 (2008).
- Lee, C., Yoon, J., Von Gunten, U., "Oxidative degradation of N-nitrosodimethylamine by conventional ozonation and the advanced oxidation process ozone/hydrogen peroxide," **41**(3), 581~590(2007).
- Lee, C., Lee, Y., Schmidt, C., Yoon, J., Gunten, U. V., "Oxidation of suspected N-nitrosodimethylamine (NDMA) precursors by ferrate (VI): Kinetics and effect on the NDMA formation potential of natural waters," *Water Res.*, **42**(1-2), 433~441(2008).
- Andrzejewski P, Nawrocki J., "N-nitrosodimethylamine (NDMA) as a product of potassium permanganate reaction with aqueous solutions of dimethylamine (DMA)," *Water Res.*, **43**(5), 1219~1228(2008).
- Box G, Hunter W.G. *Statistics for Experimenters: An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building*, Wiley, 1987.
- Stefan, Mihaela I., Bolton, James. R., "UV Direct Photolysis of N-Nitrosodimethylamine (NDMA): Kinetic and Product Study, *Helve. Chim. Acta*, **85**(5), 1416~1426(2002)
- Florence, B. M, Edith, P. C, Andre, M. B, Esther, O, "Photocatalytic degradation of 2,4-dihydroxybenzoic acid in water: efficiency optimization and mechanistic investigations". *J. Photochem. Photobiol. A; Chemistry* **108**, 65~71(1997).
- 조일형, 이내현, 장순웅, 안상우, 윤영한, 조경덕, "실험계획법 중 Box-Behnken(박스-벤켄)법을 이용한 반응성 염료의 광촉매 산화조건 특성 해석 및 최적화," *대한환경공학회지*, **28**(9), 917~925(2006).
- 조일형, 이내현, 장순웅, 안상우, 윤영한, 조경덕, "화학적 응집 공정에서 중심합성설계법을 이용한 축산폐수의 COD 제거특성 평가 및 최적화 연구," *한국물환경학회지*, **23**(1), 111~121(2007).
- 조일형, 장순웅, 이시진, "Photo-Fenton 산화공정에서 반응표면분석법을 이용한 축산폐수의 COD 처리조건 최적화 및 예측식 수립," *대한환경공학회지*, **30**(7), 1~10(2008).
- 유승호, 조일형, 장순웅, 이시진, 천석영, 김한래, "전자빔 공정에서 실험계획법을 이용한 살균제 Benomy1의 제거특성 및 독성평가," *대한환경공학회지*, **30**(9), 955~960(2008).