

전자빔 공정을 이용한 1,4-Dioxane 처리의 통계적 최적화 연구

The Study of Statistical Optimization of 1,4-dioxane Treatment Using E-beam Process

황 헤 영¹⁾ · 장 순 응[†]

Hwang, Haeyoung · Chang, Soonwoong

ABSTRACT : In this study, the experimental design methodology was applied to optimize 1,4-dioxane treatment in E-beam process. Main factor was mathematically described as a function of parameters 1,4-dioxane removal efficiencies(%), TOC removal efficiencies (%) modeled by the use of the central composite design(CCD) method among the response surface methodology(RSM). Concentration of 1,4-dioxane is designated as “ x_1 ” and Irradiation intensity is designated as “ x_2 ”. The regression equation in coded unit between the 1,4-dioxane concentration and removal efficiencies(%) was $y=71.00-10.85x_1+20.67x_2+1.53x_1^2-7.92x_2^2-1.23x_1x_2$. The regression equation in coded unit between the 1,4-dioxane concentration and TOC removal efficiencies(%) was $y=44.48-13.25x_1+9.54x_2+5.43x_1^2-1.35x_2^2+4.45x_1x_2$. The model predictions agreed well with the experimentally observed results $R^2(\text{Adj})$ over 90%. Toxicity test using algae *Pseudokirchneriella Subcapitata* showed that the inhibition was reduced according to increasing an E-beam irradiation.

Keywords : 1,4-dioxane, CCD, E-beam, Optimization

요 지 : 본 연구의 목표는 전자빔공정을 통한 1,4-dioxane 처리의 최적화를 이루기 위해 실험계획법을 적용하는 것이다. 주요 인자를 1,4-dioxane removal efficiencies(%), TOC removal efficiencies(%)로 반응표면분석법(RSM) 중 중심합성실험법을 이용하여 수학적으로 표시하였다. 1,4-dioxane의 농도를 “ x_1 ”, Irradiation intensity를 “ x_2 ”로 지정하였다. 1,4-dioxane 농도와 removal efficiencies(%)의 코드화된 회귀방정식은 $y=71.00-10.85x_1+20.67x_2+1.53x_1^2-7.92x_2^2-1.23x_1x_2$, 1,4-dioxane 농도와 TOC Removal efficiencies(%)의 코드화된 회귀방정식은 $y=44.48-13.25x_1+9.54x_2+5.43x_1^2-1.35x_2^2+4.45x_1x_2$ 로 나타났다. 모델 예측식의 $R^2(\text{Adj})$ 가 90%이상으로 실험적인 관찰결과 잘 맞는 것으로 나타났다. 마지막으로 조류 *Pseudokirchneriella Subcapitata*를 이용하여 전자빔에 의한 1,4-dioxane에 대한 독성평가를 실시한 결과 전자빔 조사선량의 증가에 따라 생물학적 방해영향이 저감되었다.

주요어 : 1,4-dioxane, 중심합성설계, 전자빔, 최적화

1. 서 론

1,4-dioxane은 미량독성물질로 지표수와 지하수에 유입 시 인체에 유해성을 띄며, 미량이라는 특징으로 인해 안정적인 수질관리 및 유지에 어려움을 띄고 있다(김복조 등, 2009). 이러한 1,4-dioxane의 경구독성 LD_{50} 은 각각 3.9g/kg~5.7g/kg이며 일정시간 노출시켰을 시 점막의 손상을 확인되었다(Rowe VK 등, 1982). 국제암협회(International Agency of Research on Cancer)는 1,4-dioxane의 발암가능성을 Group 2B로 분류하여 감시하고 있으며, 일본에서도 수질기준을 50 $\mu\text{g/L}$ 로 규정하여 규제하고 있는 실정이다(이상미 등, 2007).

1,4-dioxane의 제거를 위하여 기존 연구에서는 활성탄 공법이나 멤브레인이 연구되어 왔지만 처리효율이 높지 않아 고급산화공정(Advanced Oxidation Process; AOP)이 가장

효율적인 것으로 보고되고 있으며, 이와 관련된 기술은 광화학(UV/O₃, UV/H₂O₂), 광촉매(UV/TiO₂, Photo-Fenton reagent), 화학적 산화(O₃, O₃/H₂O₂, H₂O₂/Fe²⁺)등의 기술들이 적용되고 있는 실정이다(환경부, 2009). 최근 기존의 고도산화처리 공정보다 강력한 산화력과 단시간에 대용량 처리가 가능한 전자빔을 이용한 환경공정에 관한 연구가 각광을 받고 있다(Taguchi 등, 2006).

전자빔 공정은 전자총(cathode)로부터 방출되는 전자가 물질과 반응하여 형성된 2이온 및 들뜬 상태의 분자들이나 물 혹은 유기물질에서 형성된 자유 라디칼과 연속적인 화학적 반응을 일으켜 난분해성의 유기물질을 최종적으로 CO₂와 H₂O로 무기화를 시켜 안정화되는 것으로 알려져 있다(유승호 등, 2008; 구정은, 2009).

전자빔을 이용한 환경공정은 benomyl, cefaclor, phenol

1) 비회원, 경기대학교 환경에너지시스템공학과 석사과정

† 정회원, 경기대학교 환경에너지시스템공학과 교수(E-mail : swchang@kyonggi.ac.kr)

등의 다양한 물질의 분해 제거공정에 대한 연구가 진행되고 있다. 유승호 등(2008)은 950Gy의 조사량에서 benomyl과 TOC는 각각 100%와 57.3%가 제거되었으며, 생물학적 독성은 없는 것으로 연구되었다. 또한 항생제인 cefaclor 30mg/L를 1,000Gy에서 100% 제거하였으며, 조사량이 증가할수록 cefaclor의 반응속도는 증가하는 것으로 연구되어(Yu 등, 2008), 전자빔을 이용한 다양한 환경공정의 적용이 기대되고 있는 실정이다.

최근 환경공정과 같은 시스템이나 공정의 성능은 여러 변수들에 의해 영향을 받으며, 이러한 문제를 해결하기 위하여 시스템 혹은 공정의 성능을 최대가 될 수 있는 주요 변수들의 수준(조건)들을 결정하여 최적화시키는 연구가 진행되고 있다. 주요변수 중 불합리한 요소들을 제거하고 전자빔공정을 이용한 1,4-dioxane의 제거반응에 대한 제거율을 예측하기 위해서는 실험결과들을 통계학적으로 분석하여 수식화하거나 이론적인 제거 반응 모형연구와 관련된 많은 노력이 필요한 실정이다(안상우 등, 2009).

경험적 모형연구는 실험 모델의 최적조건의 규명과 함께 중회귀식을 도출하는데 사용되는 반응표면분석법(Response Surface Methods; RSM)이 사용되어지고 있으며, 시스템의 반응결과에 어떤 영향을 미치는지를 설명하고 있으며 생물 공정, 화학공정 등의 예측 및 최적화에 대한 연구가 이뤄지고 있으나, 1,4-dioxane의 제거반응에 관한 RSM은 연구되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 1,4-dioxane의 초기농도와 Irradiation intensity에 따른 1,4-dioxane의 제거율과 TOC 제거율, Toxicity (inhibition %)에 대한 회분식실험과 더불어 1,4-dioxane 제거에 영향을 미치는 인자에 대한 통계학적 해석 및 수학적 모형구축과 함께 최적화를 구현하는데 목적을 두고 반응표면분석법 중 중심합성계획법(Central Composite Designs; CCD)을 적용하여 분석을 수행하였다. 이를 위해서 2요인 2수준 인자분석을 통하여 실험 인자간 1,4-dioxane 제거에 미치는 효과를 분석하였다.

2. 실험계획법(반응표면분석법)

2.1 실험계획법의 정의 및 원리

실험계획법은 실험에 대한 계획방법을 의미하는 것으로 해결하고자 하는 문제에 대하여 실험을 어떻게 행하고, 데이터를 어떻게 취하고, 어떠한 통계적 방법으로 데이터를 분석하면 최소의 실험회수로부터 최대의 정보를 얻을 수 있는가를 계획하는 것을 말한다(박성현 등, 2010).

크게 세 가지 원리에 따라 실험계획법을 수행하게 되는

데 첫째, 랜덤화의 원리(Randomization) 둘째, 반복 실험의 원리(Replication) 셋째, 블록화의 원리(Blocking)에 의해 수행되어진다. 우선 랜덤화의 원리는 실험단위의 배치이나 실험순서들을 임의로 또는 랜덤하게 결정하는 것으로, 선택된 인자 외에 기타 원인들이 실험결과에 편향되게 영향을 미치는 것을 막기 위한 방안이다. 반복은 인자의 동일한 조건에서 실험을 두 번 이상 행하는 것으로 실험오차를 추정할 수 있게 되며 실험오차의 추정값은 관측된 인자효과의 차이가 통계적으로 의미 있는 차이인지를 판단하는 근거가 된다. 블록화는 관심 있는 인자의 효과 차이를 더 뚜렷하게 밝혀내기 위한 것으로 블록 간 차이가 클수록 오차 분산을 줄일 수 있어 블록화의 효율은 증대된다(박성현 등, 2010). 본 실험 위 3가지 실험설계 원리를 토대로 실험을 수행하였다.

2.2 반응표면분석법의 개념

반응표면(response surface)은 반응변수(특성치)와 독립변수(설계변수, 인자)들과의 함수관계를 말한다. 일반적으로 반응표면식은 알려져 있지 않다. 반응표면분석(Response Surface Methodology; RSM)에서는 반응표면에 대한 적절한 통계적 모형을 가정하고, 독립변수의 여러 조건에서 실험을 수행하여 데이터를 얻은 후에 회귀분석을 통하여 반응표면을 추정한다. 추정된 반응표면식을 이용하여 독립변수의 변화에 따른 반응변수의 변화 정도를 분석하는 민감도 분석을 행할 수 있고, 반응변수를 최대(소)화하는 독립변수의 수준조합을 찾아내어 제품 및 공정의 최적화를 도출할 수 있다(이승훈, 2006).

2.3 중심합성 실험설계

중심합성계획(Central Composite Designs; CCD)은 반응표면분석의 대표적인 실험계획으로 중심합성계획을 사용하면 2차 모형의 제공항들의 효율적인 추정이 가능하고, 실험계획의 바람직한 특성인 직교 블록화(orthogonal blocking) 및 회전성(rotatability)의 구현이 용이하다. 직교적으로 블록화된 설계들은 모형 항들과 블록 효과들이 독립적으로 추정되도록 하고, 회귀 계수들의 변동을 최소화한다. 회전가능(rotatable) 설계들은 설계 중심으로부터의 거리가 동일한 모든 점들에서의 예측 분산을 일정하게 하는 바람직한 성질을 가지고 있어, 예측의 질을 향상시킨다. 중심합성계획은 그림 1과 같이 중심점을 포함한 요인배치 실험점(꼭짓점)과 축점으로 이루어진다. 독립변수의 수가 k 라면, 요인실험점의 수가 2^k 이고 축점의 수가 $2k$ 이므로, 중심점에서의 반복회수가 n_c 인 경우 총 실험회수는 $2^k + 2k + n_c$ 가 된다(이승훈, 2006).

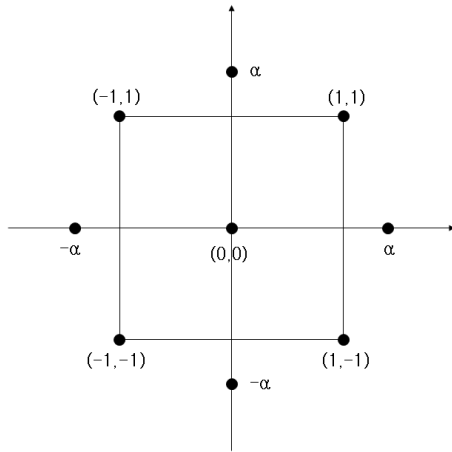


그림 1. 독립변수가 2개인 경우의 중심합성계획 도시

표 1. 실험적 중심합성법

Run Order	Uncoded factor		Coded factor	
	$X_1^{a)}$	$X_2^{b)}$	$X_1^{c)}$	$X_2^{d)}$
1	10	0.6	0	-1.414
2	10	2	0	0
3	15	1	1	-1
4	5	3	-1	1
5	10	3.4	0	1.414
6	10	2	0	0
7	15	3	1	1
8	10	2	0	0
9	5	1	-1	-1
10	10	2	0	0
11	10	2	0	0
12	17.07	2	1.414	0
13	2.93	2	-1.414	0

a) 1,4-dioxane Concentration b) Irradiation intensity
 c) 1,4-dioxane Concentration(mg/L) d) Irradiation intensity(KGy)

통계적 최적화를 위하여 Minitab Release 14, Minitab Inc., U.S.A.를 이용하여 실험설계 방법 중 하나인 중심합성실험설계를 이용하였으며 이는 순차적 실험에 이용하는 것으로 적은 횟수의 실험으로 반응표면을 추정하며 축차실험(sequential experiments)이 가능하다는 특징이 있다.

2.4 조류독성실험

생물 독성 분석은 화학적 분석으로는 평가될 수 없는 미지의 독성물질을 감지하고, 물질 간의 상호 작용으로 발생하는 독성 상승효과를 측정할 수 있다. 본 연구에서는 잔류 물질의 유해성을 평가하기 위하여 배양이 쉽고, 세대시간이 짧아 단시간 내에 여러 세대에 걸쳐 나타나는 독성을 평가할 수 있는 장점을 갖고 있는 생물종들 중 가장 민감한 종인 조류(algae) *Pseudokirchneriella Subcapitata*을 분양받아 ISO

8692(수질-담수 조류 성장 억제 시험방법)에 따라 실험하였다(박연기 등, 2009).

*Pseudokirchneriella Subcapitata*를 이용한 독성평가는 수생태계 내 독성물질(Farre 등, 2008) 및 살충제(Yeh 등, 2006) 등의 독성평가에 일반적으로 사용하는 조류로서 본 연구에서는 Toxicity(inhibition %)를 통하여 1,4-dioxane의 처리수의 독성을 평가하였다.

*Pseudokirchneriella Subcapitata*의 배양은 shaking incubator를 사용하여 75rpm으로 교반하며 조도 5,000Lux, 온도 22±1°C로 고정하였다. 마지막으로 접종밀도는 1×10⁵cells/mL가 되도록 하여 성장 저해 억제율에 대한 평가를 96hr간 실시하였으며 성장의 측정은 inverted microscope를 이용하여 조류계수판으로 cell counting을 통해 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 1,4-dioxane와 TOC 제거특성

1,4-dioxane의 초기 농도와 전자빔 조사선량에 따른 1,4-dioxane의 제거효율을 살펴보기 위하여 그림 2와 같이 나타내었다. 1,4-dioxane의 농도는 Suh와 Mohseni(2004)의 분석 방법을 참조하여 GC/FID에서 분석하였다. 낙동강 유역의 구미와 김천처리장의 1,4-dioxane의 방류농도인 14.2~911µg/L을 감안하여(김복조 등, 2009), 처리장의 최대 방류농도를 최소 농도인 1mg/L를 선정하였다. 초기 농도는 1mg/L, 10mg/L, 20mg/L로 전자빔 조사 전(0kGy), 1kGy, 5kGy 조사 후에 제거율은 그림 2에 나타내었으며, 농도 1mg/L의 경우 1kGy의 조사만으로도 거의 제거가 이루어졌으며, 5kGy의 조사로 20mg/L의 농도가 80% 가량 제거됨을 확인할 수 있었다. 이는 물의 방사 분해로 생성된 강력한 산화 radical인 ·OH, e_{aq}⁻, ·H에 의한 반응으로 조사량이 증가함에 따라 radical의 생성이 증가하게 되고 이로 인하여 제거 및 분해가 활발하게 이루어

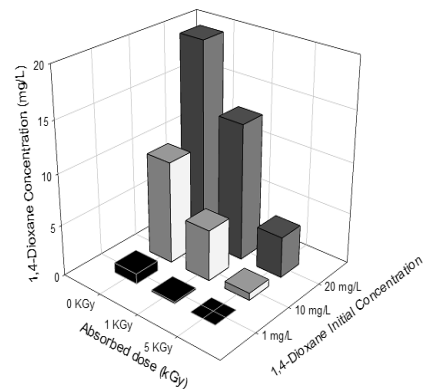


그림 2. 다양한 초기 농도와 조사선량에 따른 1,4-dioxane 저감

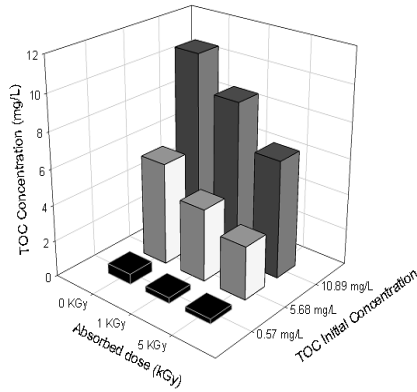


그림 3. 다양한 초기 농도와 조사선량에 따른 TOC 농도 저감

진다.

그림 3은 1,4-dioxane의 TOC 농도저감을 나타내었다. 1,4-dioxane 20mg/L 일 때 TOC는 10.89 mg/L, 제거 양상은 그림 2와 비슷한 것으로 확인되었다. TOC의 제거율은 같은 선량을 조사하였음에도 1,4-dioxane의 제거율에 비하여 저감정도가 낮은 것을 확인할 수 있었다. 이는 완전 무기화되지 못하고 부산물이 생성되는 것으로 사료된다.

3.2 1,4-dioxane과 TOC 제거율에 따른 반응모델 추정

실험계획법에 의해 설정된 조합에 따라 1,4-dioxane과 TOC 제거율과 독성의 측정 분석한 결과를 다음 표 2에 나타내었다. 이 자료를 Minitab을 이용하여 분산분석을 하였다. 표 1에서 제시한 변수들의 기본 단위가 다르기 때문에 이들 변수들을 코드화시켜 통일된 변수들로 적용하여 각 반응 Model을 산출하였다.

표 2. 중심합성법의 실험적 결과

Run Order	Coded factor		Y ₁ ^{c)}	Y ₂ ^{d)}
	X ₁ ^{a)}	X ₂ ^{b)}		
1	0	-1.414	26.3	28.3
2	0	0	68.1	40.9
3	1	-1	37.8	20.1
4	-1	1	93.3	66.9
5	0	1.414	84.6	56.5
6	0	0	70.2	45.6
7	1	1	76.8	47.2
8	0	0	70.2	45.6
9	-1	-1	49.4	57.6
10	0	0	76.3	45.1
11	0	0	70.2	45.2
12	1.414	0	53.6	38.7
13	-1.414	0	95.1	73.2

a) 1,4-dioxane Concentration b) Irradiation intensity
c) Removal efficiencies(%) d) TOC removal efficiencies(%)

1,4-dioxane의 Removal efficiencies(%)와 TOC removal efficiencies(%)를 완전 이차식으로 분석한 분산분석 결과 결정계수(R²)는 각각 96.9%와 98.8%, 수정 결정계수(Adj. R²)는 94.7%와 98.0%로 분석되었다. 수정 결정계수는 관측점들의 변동을 표본회귀선이 얼마나 잘 설명해주는 가를 상대적으로 나타내는 것으로 90% 이상의 높은 기여율을 보였다. 1,4-dioxane의 농도(x₁)와 Irradiation intensity(x₂)에 따른 1,4-dioxane의 제거율과 TOC 제거율을 회귀방정식은 식 (1)과 식 (2)로 도출되었다.

$$y=71.00-10.85x_1+20.67x_2+1.53x_1^2-7.92x_2^2-1.23x_1x_2 \quad (1)$$

$$y=44.48-13.25x_1+9.54x_2+5.43x_1^2-1.35x_2^2+4.45x_1x_2 \quad (2)$$

전체 모델의 적합성 외에 표 3과 표 4의 회귀분석 및 분산분석을 통해 전체 모델에 어떻게 영향을 주는가를 파악하기 위하여 분산분석을 수행한 결과 선형항과 제곱항의 p-value는 0.05보다 작아 매우 높은 유의성을 나타내었으며, 상호작용항의 경우 1,4-dioxane의 제거효율에서 0.620으로 다소 유의성이 떨어지는 것으로 조사되었다.

F-test 결과, 주효과를 나타내는 선형항의 F-value가 제곱항과 상호작용항의 F-value에 비하여 높은 값을 나타내어 실험값에 대한 변동은 주효과로부터 기인한다는 것을 알 수

표 3. 1,4-dioxane 제거율(%)에 대한 분산분석

Source	DF ^{a)}	Seq. SS ^{b)}	F ^{c)}	p ^{d)}
Model	5	4847.83	43.49	0.000
Linear	2	4359.08	94.75	0.000
Quadratic	2	482.75	10.83	0.007
Interaction	1	6.00	0.27	0.620
Residual error	7	156.07		
lack of fitness	3	117.65	4.08	0.104
pure error	4	38.42		
total	12	5003.91		

a) DF : Degree of freedom b) Seq. SS : Sum of squares
c) F : MSR/MSE d) P : P value

표 4. TOC 제거율(%)에 대한 분산분석

Source	DF ^{a)}	Seq. SS ^{b)}	F ^{c)}	p ^{d)}
Model	5	2445.69	115.74	0.000
Linear	2	2131.59	252.18	0.000
Quadratic	2	234.88	27.79	0.000
Interaction	1	79.21	18.74	0.003
Residual error	7	29.58		
lack of fitness	3	13.36	1.10	0.447
pure error	4	16.23		
total	12	2475.27		

a) DF : Degree of freedom b) Seq. SS : Sum of squares
c) F : MSR/MSE d) P : P value

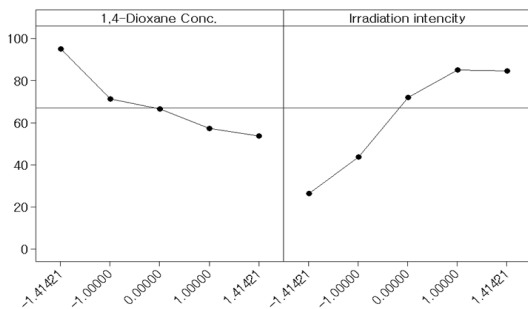
있었다.

1,4-dioxane의 제거율(%)에 따른 분산분석 중 적합성결여 검증에 따르면 p -value가 0.104(>0.05)이고 제곱항의 p -value가 0.007이므로 도출된 반응표면 모델의 2차 모형은 적절하다고 할 수 있어서 상호작용항에 대한 p -value가 0.620로 유의하지는 않지만 모델반응식에서 제외하지 않고 포함시켰다.

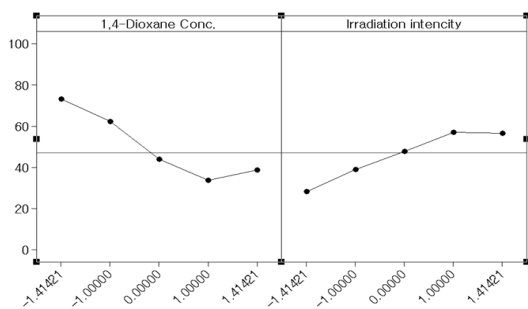
TOC removal efficiencies(%)에서의 적합성결여검정은 0.447이고 제곱항 p -value가 0.000, 상호작용의 p -value가 0.003으로 0.05보다 작아 도출된 반응모델의 2차 모형은 적절함을 확인할 수 있었다.

그림 4는 각 독립변수의 주효과도로서 기울기가 클수록 주효과가 큰 것을 나타낸다. 그림 4의 a) 그림을 보면 1,4-dioxane의 농도의 기울기보다 조사선량에 의한 기울기가 더 큰 것으로 나타났으며 이는 1,4-dioxane의 농도 보다는 조사선량이 더 큰 영향을 주는 것을 의미한다. 이를 표 3에서 분석한 F -test 결과에서 선형항이 가장 큰 주효과를 이루고 있다고 밝혀진바 있었는데 그림 4의 a)를 통하여 선형항 중 조사선량에 의한 변동이 큼을 확인하였다. 또한 초기 농도에 따른 전자빔 조사 통한 저감에 대하여 나타낸 회분식 실험 결과인 그림 2에서 조사선량이 증가함에 따라 1,4-dioxane의 농도가 급격하게 증가함을 확인할 수 있어 1,4-dioxane의 제거율에 대한 주효과는 조사선량에 의존한다고 확인할 수 있었다.

그림 4의 (b)는 TOC의 제거에 따른 주효과도를 나타낸



(a) 1,4-dioxane 제거효율에 따른 주효과도



(b) TOC 제거효율에 따른 주효과도

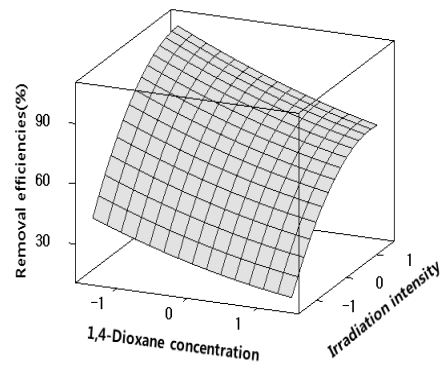
그림 4. AVNOVA test 결과

것으로 (a)에서와는 반대로 농도의 기울기가 더 큰 것을 확인하였고 이는 1,4-dioxane의 농도가 조사선량보다 큰 영향이 있음을 의미한다. 이를 F -value 결과와 비교하여 보면 표 4에서 선형항이 252.18로 주효과를 나타내고 있으며, 그림 3의 초기 농도와 조사선량에 따른 TOC의 농도 저감 그래프에서 조사선량을 증가시켰을 때 농도 저감이 일어나긴 하지만 그림 2와 비교 하였을 시 적은 제거율을 보인 것으로 보아 radical에 의한 영향보다 초기 농도에 대한 영향이 더 크게 나타난 것으로 사료되어 1,4-dioxane의 농도가 주효과를 나타냄을 알 수 있었다.

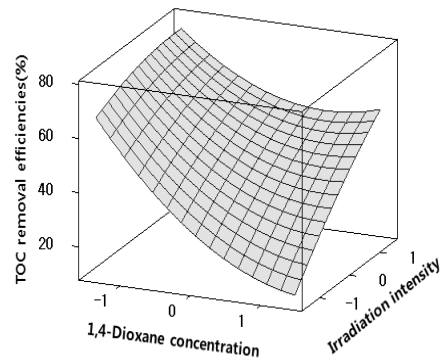
3.3 최적반응조건의 결정

최적반응조건을 결정하기 위해 추정된 반응표면 모델식을 이용하여 1,4-dioxane의 농도와 Irradiation intensity에 따른 제거율에 관한 반응표면도를 작성하였다. 추정된 반응표면 모델식이 2차 반응표면 모형을 만족하므로 반응변수를 최적화하는 최적공정조건(optimal response condition)을 구할 수 있다. 그림 5의 반응변수별 반응표면도를 보면 실험범위 내에서 1,4-dioxane의 초기 농도가 적고 Irradiation intensity가 높을수록 제거효율이 높아지는 것을 확인할 수 있었다.

이를 보다 정량화하기 위하여 만족도 함수(desirability)를



(a) 1,4-dioxane의 제거효율(%)



(b) TOC 제거효율(%)

그림 5. 반응표면도(3D)

이용하여 최적반응조건을 도출하였다. 만족도 함수는 반응 변수의 형태에 따라 망소특성, 막대특성 그리고 망목특성의 만족도 함수로 구분되며, Minitab에서는 3가지 형태의 만족도 함수를 이용한 다중 반응 최적화 모듈이 삽입되어 있다 (안상우 등, 2009). 본 연구에서는 반응변수들이 크면 클수록 좋은 경우라 가정하여 Minitab의 다중 반응 최적화 모듈의 망대특성의 만족도 함수를 사용하여 최적화 범위를 도출하였다.

실험계획법 중 가장 농도가 낮았던 2.93mg/L에서 2kGy를 조사 시에 0.14mg/L 잔류하여 기준에 만족하였고 5mg/L에서 1kGy 조사 시 1.54mg/L로 기준보다 3배 이상 높은 농도를 나타냈다. 이에 따라 전자빔 조사선량을 3kGy로 증가시켰을 시 0.34mg/L로 1,4-dioxane이 저감되는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 그림 4의 (a)에서 나타내었던 Irradiation intensity가 주효과 임이 확인되었으며, 5mg/L 미만의 농도로 2.5kGy이상 전자빔 조사 시 반응최적화를 실시하였을 때 92.3% 이상의 제거를 기대할 수 있다는 결과를 얻었다.

TOC removal efficiencies(%)의 경우에는 반응최적화를 수행한 결과 5mg/L 이하의 농도를 기준으로 0.6kGy로 조사하였을 때 53.3%, 3.4kGy로 조사하였을 때 67.7%로 나타났으며 조사선량과 1,4-dioxane의 농도 중 TOC 제거율에 영향을 더 크게 미치는 가를 알아보기 위하여 Irradiation intensity를 2kGy로 고정하고 1,4-dioxane의 농도를 0.8~17.1mg/L로 변화해본 결과 19.4~69.5%로 크게 변하는 것을 확인할 수 있었는데 이로 인해 TOC 제거율의 변화는 Irradiation intensity보다 1,4-dioxane의 농도에 더 민감하다는 것으로 그림 4의 (b)와 같은 결과를 도출할 수 있었다.

3.4 1,4-dioxane 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 분석만으로는 1,4-dioxane의 분해 시 이에 따르는 생태계의 독성영향을 평가하기에 제한점이 있다. 특히 수체에 존재하는 오염물질을 전자빔 반응에 의해 처리하고 제거기전을 규명하는 최근의 많은 연구가 이루어져 왔지만, 이들 오염물질을 처리 시 독성저감 양상에 대한 연구는 많이 이루어지지 않았다. 이에 처리수에 존재하는 부산물의 분석과 측정을 통한 메커니즘 연구와 더불어, 독성저감양상을 조사하여 생태 독성의 영향을 예상하고 전자빔 반응의 처리효율을 평가하는 일이 중요하다.

본 연구에서는 녹조류 중 하나인 *Pseudokirchneriella Subcapitata*를 이용한 독성평가를 수행하여 독성감소경향과 1,4-

표 5. 다양한 조사선량에 따른 TOC제거율과 독성 저해를 비교

초기농도(mg/L)	조사선량(kGy)	TOC 제거율(%)	독성 저해율(%)
10	0.6	28.3	45.7
	2.0	40.9	43.8
	3.4	56.5	40.9

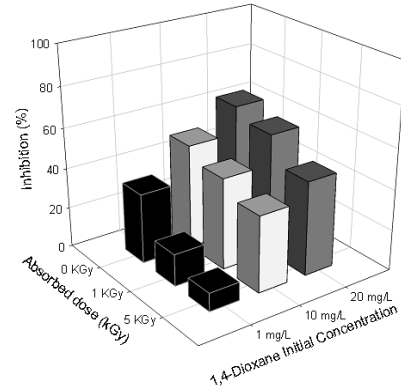


그림 6. 1,4-dioxane의 초기 농도와 조사선량에 따른 독성저감

dioxane과 TOC의 저감 양상을 비교하였다. 표 5에서는 초기 농도 10mg/L 시 조사선량을 증가시켰을 때의 TOC 제거율과 독성 저해율을 비교해 보았다. 이때 TOC는 조사선량을 증가시켜 주었을 시 제거효율이 증가 되었으며, Toxicity (inhibition %)는 점차 감소하여 독성 저해를 덜 받는 것으로 나타났다.

그림 6은 초기 1,4-dioxane 농도가 1mg/L, 10mg/L, 20mg/L 이고 조사선량을 1kGy, 5kGy로 변화시켜주었을 경우 이에 따른 4일 후의 독성 inhibition을 관찰한 것으로 초기 1,4-dioxane의 농도가 증가하고 조사선량이 감소할수록 독성저감이 적게 나타나는 것이 확인되었다. 그림 3의 TOC 제거율을 나타낸 그림과 비교해 보았을 때 유사한 양상을 띠는 것을 확인할 수 있었는데 이는 1,4-dioxane의 부산물에 의한 독성으로 기인한 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 1,4-dioxane의 농도와 Irradiation intensity에 따른 영향을 알아보았으며 전자빔 공정의 최적화를 위하여 실험계획법 중 하나인 중심합성법을 이용하여 회귀분석 및 분산분석을 기준으로 회귀식을 도출하고 이를 통해 공정 최적화의 한 방안을 제시하였다.

전자빔 조사에 따른 1,4-dioxane의 분해와 무기화 특성의 중심합성법을 통한 모델식에서 결정계수 값이 90% 이상으로 분석되었고, 반응모델의 잔차분석 결과 정규성(normality), 등분산성(equal variation), 독립성(independence), 선형성(linearity)

을 모두 만족하여 모델이 적합한 것으로 나타났다.

회분식 실험에서 1,4-dioxane removal efficiencies(%)는 강력한 산화력을 지닌 radical의 영향으로 조사선량이 증가함에 따라 제거율도 높아지는 것으로 나타났다. 1,4-dioxane의 무기화율의 척도인 TOC removal efficiencies(%)는 전자빔 조사선량을 증가하면 최대 56.5%로 증가하는 것을 확인할 수 있었으나, Toxicity(inhibition %)는 40.9%로 부산물에 의한 독성영향이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

통계적 기법을 사용한 최적화는 이미 산업전반에 사용되고 있는 실용적인 기법으로 환경공학적 도입이 시급하며 본 연구가 여러 공정 및 실험의 최적화를 위한 기초자료로 이용될 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

1. 구정은(2009), *폐물 제거를 위한 전자빔과 활성성유탄소 결합 공정의 적용*, 석사학위논문, 금오공과대학교, pp. 16~20.
2. 김복조, 한성욱, 박재운, 김상호, 김종용(2009), 낙동강 유역의 1,4-dioxane과 Perchlorate 분포특성, *대한환경공학회지*, Vol. 31, No. 6, pp. 409~411.
3. 박성현, 김종욱(2010), *minitab을 활용한 현대실험계획법*, 민영사, pp. 9~13.
4. 박연기, 배철한, 김병석, 이재봉, 유아신, 홍순성, 박경훈, 신진섭, 홍무기, 이규승, 이정호(2009), Butachor의 수서생물에 대한 위해성평가, *농약과학회지*, Vol. 13, No. 1, pp. 1~12.
5. 안상우, 유지영, 최재영, 박재우(2009), 반응표면분석법을 이용한 Hydroxyapatite 첨가 활성탄에서의 Cd 흡착특성에 관한 연구, *한국물환경학회지*, Vol. 25, No. 6, pp. 943~950.
6. 유승호, 조일형, 장순웅, 이시진, 천석영, 김한래(2008), 전자빔 공정에서 실험계획법을 이용한 살균제 Benomyl의 제거특성 및 독성평가, *대한환경공학회지*, Vol. 30, No. 9, pp. 955~960.
7. 이상미, 한인섭, 김상은(2007), 전기분해/UV를 이용한 1,4-dioxane의 제거효율 비교 평가, *대한환경공학회지*, Vol. 29, No. 10, pp. 1131~1137.
8. 이승훈(2006), *minitab을 이용한 공학통계 자료분석*, 이레테크, pp. 627~628.
9. 환경부(2009), *E-beam 및 생물학적 처리 공정을 융합한 난분해성 유기물질 무기화 및 무방출 처리 기술개발*, 071-071-115, 한국원자력연구원, pp. 28~31.
10. Farre, M. L., Perez, S., Kantiani, L. and Barcelo, D.(2008), Fate and Toxicity of Emerging Pllutants, Their Metabolites and Transformation Products in the Aquatic Environment, *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 27, No. 11, pp. 991~1007.
11. Rowe, V. K. and Wolf, M. A.(1982), *Derivatives of glycols. Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, 3rd ed., Vol. 2C*. Clayton GD and Clayton FE, es, John Wiley & Sons, New York, pp. 3947~3956.
12. Suh, J. H. and Mohseni, M.(2004), A Study on the Relationship Between Biodegradability Enhancement and Oxidation of 1,4-dioxane Using Ozone and Hydrogen Peroxide, *Water Research*, Vol. 38, No. 10, pp. 2596~2604.
13. Taguchi, M., Zennyojib, Y., Takigamia, M., Baldacchinoc, G., Kimuraa, A., Hiratsukab, H., Nambaa, H. and Kojima, T.(2006), Characteristics Study on Suspended Fine Particles in Aqueous Phenol Solution Formed by Electron Beam Irradiations, *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 75, No. 5, pp. 564~571.
14. Yeh, J. H. and Chen, C. Y.(2006), Toxicity Assessment of Pesticides to *Pseudokirchneriella Subcapitata* under Air-tight Test Environment, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 131, No. 1-3, pp. 6~12.
15. Yu, S., Lee, B. and Lee, M.(2008), Decomposition and Mineralization of Cefaclor by Ionizing Radiation: Kinetics and Effects of the Radical Scavengers, *Chemosphere*, Vol. 71, No. 11, pp. 2106~2112.

(접수일: 2010. 12. 6 심사일: 2010. 12. 15 심사완료일: 2011. 3. 4)