

UV공정을 이용한 NDMA처리 통계적 최적화 연구

송원용 · 장순웅[†]

경기대학교 환경공학과

The Study of Statistical Optimization of NDMA Treatment using UV-Process

Won-Yong Song · Soon-Woong Chang[†]

Department of Environmental Engineering, Kyonggi University

(Received 22 September 2008, Revised 23 October 2008, Accepted 10 November 2008)

Abstract

The aim of this research was to apply experimental design methodology to optimization the photolytic degradation of N-nitrosodimethylamine (NDMA). Reactions were mathematically described as a function of parameters such as pH, initial NDMA concentration, and UV intensity using the Box-Behnken method. The results showed that the responses of NDMA removal (%) in photolysis were significantly affected by the synergistic effect of linear term of pH, initial NDMA concentration and UV intensity. The application of Response Surface Methodology (RSM) using the Box-Behnken method yielded the following regression equation, which is an empirical relationship between the removal (%) of NDMA and test variables in coded unit: $Y = 50.929 + 16.073(UV) - 7.909(NDMA) - 27.432(pH) - 11.385(UV)(NDMA) - 7.363(UV)(pH) + 13.811(NDMA)(pH)$. The model predictions agreed well with the experimentally observed result ($R_2(ad.)=89%$).

keywords : Box-Behnken, N-nitrosodimethylamine (NDMA), Optimization, UV

1. 서론

N-nitrosamines은 1960대 이래로 강한 발암성과 돌연변이성 화합물로 알려져 왔고, 그들의 화학적 생물학적 물성들이 연구되었다(Patai, 1982). 최근에, 극미량의 N-nitrosodimethylamine(NDMA)가 발전된 분석기술과 수생태계에서의 NDMA오염에 대한 관심이 올라가면서 미국과 캐나다의 지표수와 먹는 물에서 검출되었다(Mitch et al., 2003; Richardson, 2003). 미국의 EPA는 NDMA를 0.7 ng/L의 농도에서 10⁻⁶의 확률로 인체에 발암성이 있는 것으로 분류하였다. 캘리포니아의 보건국과 몬타리오의 환경청은 먹는 물의 NDMA 기준농도를 각각 10 ng/L, 9 ng/L로 정하였다.

NDMA는 우선 질소화 전구체의 반응으로부터 생성되는 이차의 오염물이다. 예를 들면 dimethylamine(DMA)의 질소화반응은 약산성의 수용액 상태에서 아질산이온과 반응할 수 있다(Mirvish, 1975). NDMA는 또한 열적조건에서 여러 nitroso와 nitro화합물의 반응으로 생성될 수 있고(Challis and Osborne, 1973), 질소화합물을 사용하는 많은 산업공정과 액체로켓연료의 구성중 하나인 unsymmetrical dimethylhydrazine의 분해산물로부터 생성될 수 있다. 최근 NDMA는 염소소독공정의 새로운 소독부산물로도 발견되었다. 최근 연구에 의하면 NDMA는 하수처리장과 지표수의 염소소독시 각각 약 100 ng/L, 10 ng/L의 농도로 검출되었

다(Najm and Trussell, 2001).

NDMA는 Table 1과 같이 물에 매우 잘 녹고 낮은 증기압과 낮은 옥탄올/물 분배계수(log K_{ow} of -0.57)로 인하여 생물축적, 흡착, 휘발되지 않는다(ATSDR, 1989; OME, 1991; Thomas, 1982). 산화와 가수분해, 생변화, 그리고 생분해는 호소에서 NDMA의 거동에 큰 영향을 미치는 인자가 아니다(Tate and Alexander, 1975). 수 생태계에서 NDMA의 제거의 주요 공정은 광분해이다. NDMA의 제거효율은 수생태계의 특징에 의존적이다. 일반적으로 NDMA의 광분해는 물속에 고농도의 유기물질과 부유물질이 존재하면 깨끗한 물에서보다 매우 느려진다. 광분해의 제거율은 얼음 같은 빛의 전달을 막는 방해물질의 존재에 크게 영향을 받는다(CRA, 1994). 이것은 빛이 없는 지하수에 NDMA의 문

Table 1. NDMA chemical and physical data (Kim and Yoo, 2002)

Physical/chemical property	Value
Molecular weight	74.08
Empirical formula	C ₂ H ₆ N ₂ O
Boiling point at 1 atm	151°C
melting point at 1 atm	-50°C
Density	1.0061
Vapor pressure	2.7 mmHg
λ_{max}	230 and 332 nm
Solubility	3,978 mg/L
Henry's constant	2.63×10^{-7} atm·m ³ /mol

[†] To whom correspondence should be addressed.
swchang@kyonggi.ac.kr

제가 크다는 것을 말한다. NDMA의 반감기는 지표수에서 17시간, 지하수에서는 1008~8640시간으로 알려져 있다 (DMER and AEL, 1996; Howard et al., 1991).

한편, 경험적 모형연구(empirical simulation)인 실험 Model의 최적조건에 대한 규명과 중회귀식을 도출하는데 반응표면분석(Response Surface Analysis)의 기법이 식품 및 화학분야에서는 종종 도입되어 제품의 품질관리 및 제조공정의 최적화와 신제품 개발시 예측 및 적용키 위한 연구(곽재섭, 2005; Kincl et al., 2005)가 이루어지고 있으나, 환경분야에서는 아직 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 UV공정을 이용한 NDMA의 제거에 영향을 미치는 인자에 대한 통계학적 해석 및 수학적 모형구축과 함께 최적화를 구현하는데 목적을 두고 반응표면분석법 중 박스-베켄법(Box-Behnken)을 적용하여 3요인 3수준 인자분석을 수행하였다.

2. 연구방법

2.1. 시약, 반응기 및 분석법

Aldrich사에서 NDMA를 구입하였고 pH조절은 0.1 N 황산(H₂SO₄)과 0.1 N 수산화나트륨(NaOH)을 이용하였다. 또한 UV램프는 저압수은램프로 pHilips의 제품을 사용하였고, 반응기는 1 L 부피의 반응기 주변으로 5개의 램프가 장착되어 있다. NDMA의 분석은 GC-NPD에서 SPME를 이용하였다.

2.2. 실험계획법(반응표면분석법)

2.2.1. 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 꾀할 수 있다(이승훈, 2006).

2.2.2. 실험설계법의 원리 및 가정

실험설계법은 크게 세 가지 원리 및 가정아래 수행하게 되는데 첫째, 랜덤화의 원리(Randomization) 둘째, 반복 실험의 원리(Replication) 셋째, 블록화의 원리(Blocking)에 의해 수행되어진다. 우선 랜덤화의 원리는 실험을 수행함에 있어서 실험순서가 랜덤하게 정해져야 한다는 것으로 랜덤하게 실험이 수행되지 못하면 실험 인자로 고려한 인자 외의 다른 숨겨진 인자(주로 시간에 의존하는)가 실험에 중요한 영향을 미칠 수 있다. 반복 실험과 반복관측은 동일한 실험 조건에 대해 반복적으로 실험을 실시하는 것으로 실험 오차의 추정에 필수적이며 이를 통해 P-value산출이 가능한 것으로, 실험의 재현성을 높이고 실험과정 상에서 발생할 수 있는 측정오차를 최소화하기 위함이다. 실험설계를 통해 관심 있는 실험인자가 반응인자에 어떻게, 얼마나 영향을 끼치는지 확인하고자 하는 과정에서 관심 밖의 다른 인자가 반응인자에 영향을 끼치는 경우, 우리는 관심 있는 실험인자의 영향을 정밀하게 추정할 수 없다. 이런 경우 관심 밖의 인자를 block 인자로 간주하고, 이를 고려하여 실험인자의 영향이 반응인자에 어떻게, 얼마나 미치는지를 좀 더 정밀하게 추정하고자 하는 방법으로 블록화 원리를 적용하게 된다(조일형 등, 2006). 본 실험 위 3가지 실험설계 원리를 토대로 실험을 수행하였다.

본 연구에서는 UV공정을 이용한 NDMA의 제거에 영향을 미치는 인자에 대한 통계학적 해석 및 수학적 모형구축과 함께 최적화를 구현하는데 목적을 두고 반응표면분석법 중 박스-베켄법(Box-Behnken)을 적용하여 3요인 3수준 인자분석을 수행하였다.

2.2.3. Box-Behnken 실험설계

Box-Behnken은 균형 불완비 블록 계획법(balanced incomplete block design, BIBD)에 2^k 요인 배치계획을 결합하여 기본계획을 수립하고 중심점에서의 실험수 n_c를 추가시켜서 2차 반응표면식을 추정할 수 있는 새로운 실험계획법을 제시하였다. 이를 Box-Behnken 계획이라고 부르며, 꼭지점의 실험점이 포함되지 않는 실험계획이다(Fig. 1). 즉, 이것은 육면체의 모서리들의 중심과 전체 실험영역의 중심에서 실험을 하는 계획이다. Box-Behnken 계획은 각 인자의 3수준에서 실험하도록 하며 회전성을 갖거나 인자 수에 따라서는 거의 회전성을 갖는다(이승훈, 2006).

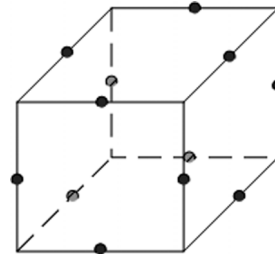


Fig. 1. Design of Box-Behnken method.

본 연구에는 실험설계 방법 중 하나인 박스-베켄법을 이용하여 반응표면의 1차 항, 2차 항을 효율적으로 추정하고 요인수가 같을 경우 중심합성설계보다 실험횟수가 적어 실험비가 너무 많이 들거나 현실적으로 실험이 불가능할 경우 유리하게 사용될 수 있다. 이들 실험방법들은 모든 변수와 변수내 수준(level)들이 서로 교차하고 등간격으로 랜덤화하게 설계되는 MFAST(multi-factor at the same time) 방법으로 우리가 찾고자 하는 최적의 조건을 찾아주고 변수와 반응간의 관계를 정량적으로 해석할 수 있다. 본 실험에서 사용된 3개 인자는 UV강도와 NDMA초기농도, pH이고 3수준, 3인자를 Table 2와 같이 수행하였다. 중심점의 경우 반복의 원리에 따라 3회 반복 수행하였다.

최적반응조건의 결정은 표면도(surface plot) 혹은 등고선도(contour plot)를 작성하여 판단한다.

또한 각 변수의 설정범위는 기초실험과 문헌고찰을 통하여 큰 영향을 미치는 변수와 그 범위를 선정하였다.

Table 2. Box-behnken design for experiment

Code	Explanatory variables			
	UV-C (EA)	NDMA (uM)	pH	
Max. level	+1	3	300	9
Central level	0	2	200	6
Min. level	-1	1	100	3

Run order	Coded factor			Uncoded factor		
	UV	NDMA	pH	UV	NDMA	pH
1	+1	0	-1	3	200	3
2	+1	-1	0	3	100	6
3	0	+1	+1	2	300	9
4	0	-1	-1	2	100	3
5	+1	+1	0	3	300	6
6	0	0	0	2	200	6
7	0	-1	+1	2	100	9
8	-1	0	-1	1	200	3
9	0	+1	-1	2	300	3
10	+1	0	+1	3	200	9
11	-1	-1	0	1	100	6
12	0	0	0	2	200	6
13	0	0	0	2	200	6
14	-1	+1	0	1	300	6
15	-1	0	+1	1	200	9

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응표면분석에 의한 반응모델 추정

Minitap에 의하여 자동으로 랜덤화와 중심점에서의 반복을 고려하여 총 15실험(Run)이 산출되었다. 실험계획법에 의해 설정된 조합에 따라 NDMA를 제거하고 측정 분석한 결과를 다음 Table 3에 나타내었다. 이 자료를 minitab를 이용하여 완전 2차식으로 분석한 분산분석 결과 제곱항에 대한 P값이 0.570으로 유의성이 매우 낮은 것으로 나왔다. 따라서 다시 제곱항을 제외하고 “선형+상호작용”으로 분석한 결과(Table 4) 적합성결여의 P값이 0.749로 높은 유의성을 나타냈으며 관측점들의 변동을 표본회귀선이 얼마나 잘 설명해 주는가를 상대적으로 나타내는 결정계수 R²(수정)값이 89%로 종속변수 변이의 89%를 설명이 가능한 매우 높은 기여율을 보였다. 또한 Table 3에서 제시한 변수들의 단위가 다르기 때문에 이들 변수들을 코드화시켜 통일된 변수로 적용하여 산출한 각 반응 Model은 다음 식 (1), (2)와 같다.

Parameter estimate from coded data

$$y = 50.929 + 16.073(\text{UV}) - 7.909(\text{NDMA}) - 27.432(\text{pH}) - 11.385(\text{UV})(\text{NDMA}) - 7.363(\text{UV})(\text{pH}) + 13.811(\text{NDMA})(\text{pH}) \quad (1)$$

Parameter estimate from uncoded data

$$y = 69.7134 + 53.5701(\text{UV}) - 0.127599(\text{NDMA}) - 13.4424(\text{pH}) - 0.113853(\text{UV})(\text{NDMA}) - 2.45440(\text{UV})(\text{pH}) + 0.0460366(\text{NDMA})(\text{pH}) \quad (2)$$

Table 3. Experimental results of the Box-Behnken design

Run order	Uncoded factor			NDMA removal (%)
	UV	NDMA	pH	
1	3	200	3	98.2012
2	3	100	6	96.8547
3	2	300	9	32.6061
4	2	100	3	98.504
5	3	300	6	50.7378
6	2	200	6	38.3548
7	2	100	9	13.2719
8	1	200	3	58.0398
9	2	300	3	62.5944
10	3	200	9	31.3588
11	1	100	6	35.2269
12	2	200	6	36.2738
13	2	200	6	56.6169
14	1	300	6	34.6512
15	1	200	9	20.6503

Table 4. Regression analysis and response surface model fitting (ANOVA)

Source	DF ^{a)}	Seq. SS ^{b)}	F ^{c)}	P ^{d)}
Model	6	10085.3	19.81	0.000
Linear	3	8587.0	33.73	0.000
Crossproduct	3	1498.3	5.89	0.020
Residual error	8	678.9		
Lack of fitness	6	428.3	0.57	0.749
Pure error	2	250.6		
Total	14	10764.2		

a) DF : Degree of freedom, b) Seq SS : Sum of squares, c) F value = MSR/MSE, d) The P value define as the smallest level of significance leading to rejection of the null hypothesis

또한 전체 모델의 적합성 외에 Table 4의 회귀분석 및 분산분석을 통해 전체 모델에 어떻게 영향을 주는지를 파악하기 위하여 분산분석을 수행한 결과 선형항은 p값이 0.000(<0.05)으로서 높은 유의성을 나타내었고 상호작용항의 p값은 0.020(<0.05)으로 역시 높은 유의성을 나타내었다.

Fig. 2에 각항의 주효과도(위)와 상호작용도(아래)를 나타내었다. 주효과도는 기울기가 클수록 주 효과가 큰 것을 나타낸다. 그래프를 보면 pH에 대한 효과가 가장 크고 UV, NDMA초기농도 순으로 효과가 작아진다. 이는 모델 식 (1), (2)의 계수의 절대값과도 일치하는 결과이다. 상호작용도는 각각의 그래프가 평형하면 상호작용이 없는 것이다. 그래프를 보면 평행하는 모습은 보이지 않는다. 이는 Table 4에서 상호작용의 p값이 0.020(<0.05)로 매우 유의하게 나온 결과와 일치하는 결과이다.

3.2. 잔차분석

반응표면분석을 통해 얻어진 식은 모형의 오차항에 대한 잔차분석을 통하여 전체적인 모형의 적합정도를 판단하기 위하여 다음 Fig. 5에서 제시하였다. 종속변수의 실제값과 회귀식에 의한 추정값과는 차이가 있기 마련이며, 이 차이

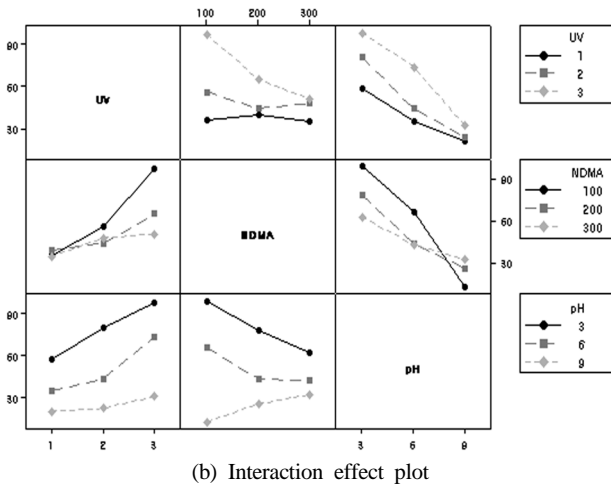
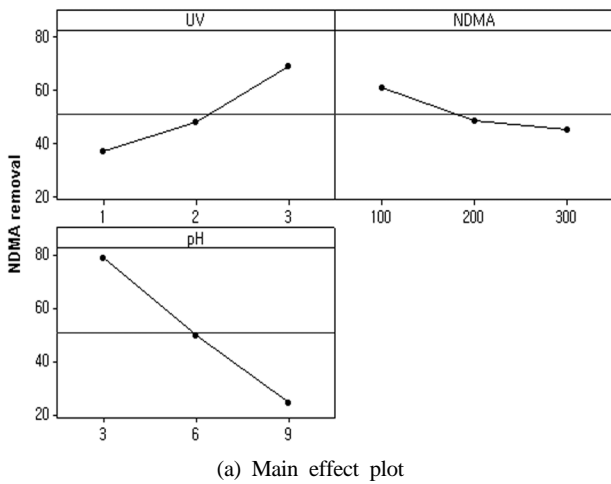


Fig. 2. Main effect, Interaction effect plot for NDMA removal (%).

를 잔차(residual)라고 부른다. 잔차분석은 실험에서 얻어진 결과들이 정규분포, 평균과 분산, 상호독립성 그리고 독립변수와 종속변수사이의 관계가 선형관계 조건을 만족한다는 가정아래 판단하게 된다. Fig. 3의 결과 정규확률도에서 모든 데이터들이 잔차 -20과 20사이에 직선적으로 분포됨에 따라 정규분포를 나타내었고, 잔차-적합치의 경우 잔차 분포가 이상적으로 0을 중심으로 분포되어 있다. 또한 히스토그램을 통해 전형적인 정규분포를 보여주고 있고 잔차-데이터 순서의 경우 모든 관측치에서 잔차분포 -20과 20에서 데이터들이 분포되고 있는 것을 확인하였다. 따라서 오차항에 대한 4가지 가정 정규성(normality), 등분산성(equal variation), 독립성(independence), 선형성(linearity)을 모두 만족하여 모델에 문제가 없는 것으로 나타났다.

3.3. 최적반응조건의 결정

최적반응조건을 결정하기 위해 NDMA의 제거율에 관한 등고선도(2D)와 표면도(3D)를 작성하였다(Fig. 4). 우선 등고선도를 보면 실험범위 내에서 NDMA의 초기농도와 pH가 낮을수록, UV-C램프의 개수가 많을수록 제거율이 높아지는 것으로 나타났다. 또 각 등고선도의 기울기를 보면 Fig. 4의 결과와 마찬가지로 pH가 가장 효과가 크고 다음이 UV-C, NDMA초기농도 순으로 효과가 작아지는 것을 볼 수 있다. 표면도의 경우에서도 마찬가지로 pH와 NDMA의 초기농도가 낮고 UV-C램프의 개수가 많아질수록 NDMA의 제거율이 높아지는 것을 나타낸다. 두 그래프는 각 요인의 중간값으로 고정하고 작성된 그래프이다.

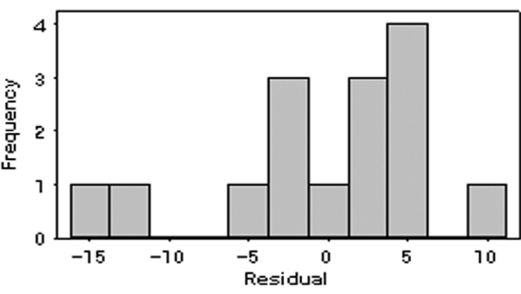
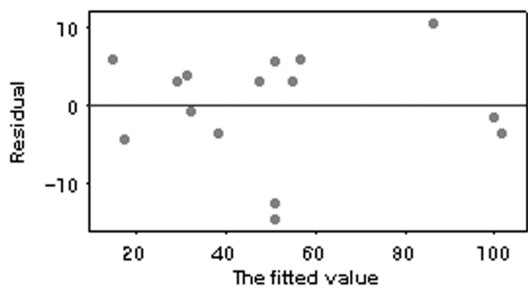
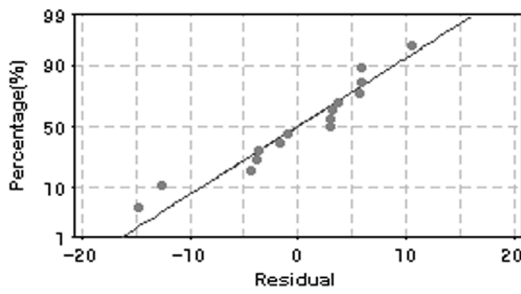


Fig. 3. Residual plot of model for error values.

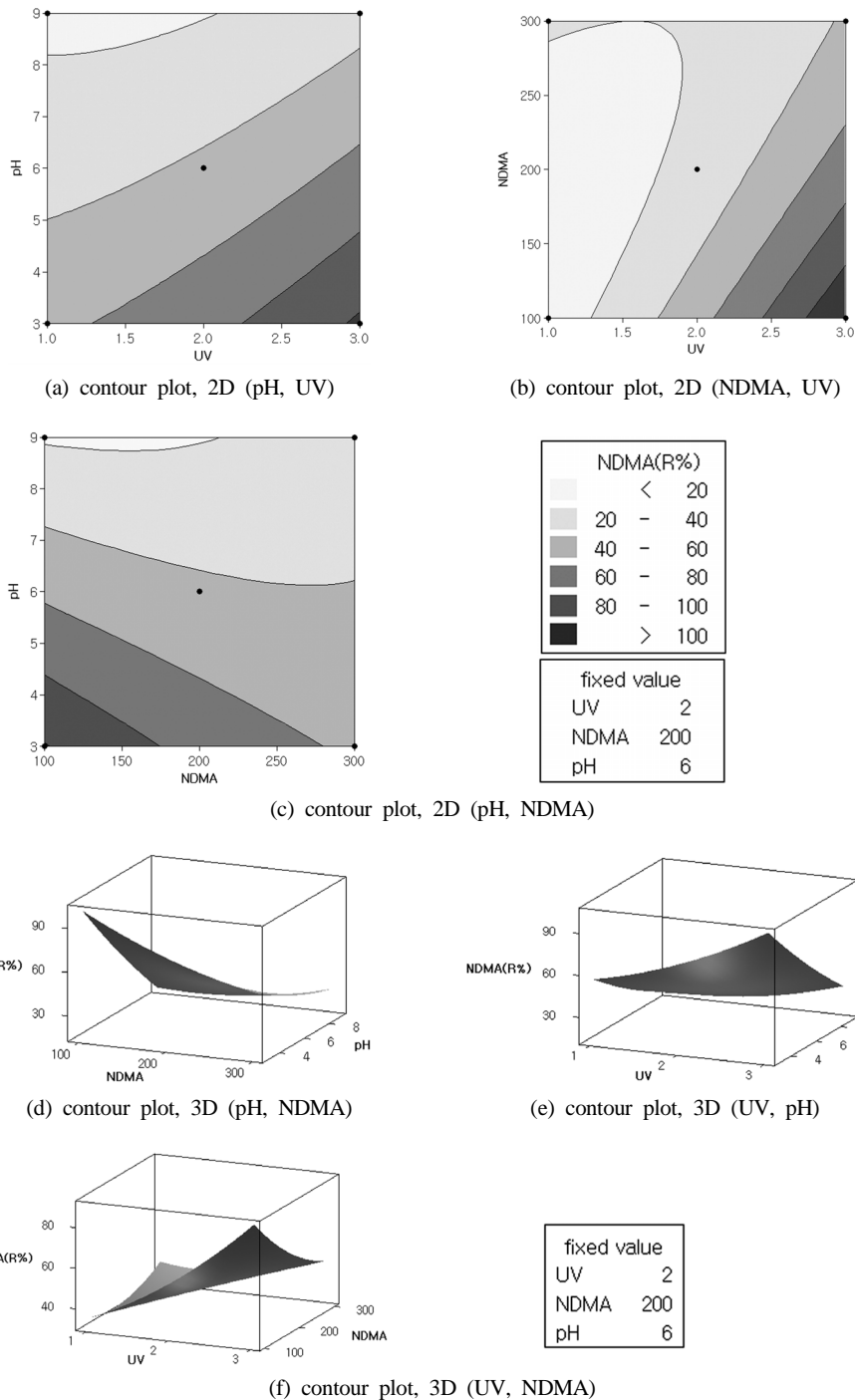


Fig. 4. Response surface contour plot (2D, 3D) NDMA removal (%).

4. 결론

NDMA 제거에 비교적 큰 영향을 미치는 UV량과 pH, 그리고 NDMA의 초기농도를 조정하여 NDMA 제거의 최적화를 수행하였다.

1) NDMA제거의 관한 통계학적 분석에 의해 도출된 모델 예측식은 완전 2차항보다는 “선형+상호작용”모델식이 더 잘 맞는 것으로 나타났고 p값이 모두 0.05이하로 매우 유의하고 결정계수인 R²값(수정)도 89%로 매우 잘

맞는 것으로 나타났다.

- 2) 반응모델의 잔차분석 결과 정규성(normality), 등분산성(equal variation), 독립성(independence), 선형성(linearity)을 모두 만족하여 모델에 문제가 없는 것으로 나타났다.
- 3) 모델식의 주 효과인자는 pH이고 UV, NDMA순으로 효과가 작아진다.
- 4) 최적화를 수행한 결과 실험을 진행한 범위에서는 pH와 NDMA가 낮을수록, UV-C광량이 많을수록 제거효율은 높아졌다.

사 사

“이 논문은 2006년도 정부재원(교육인적자원부 학술연구 조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 연구되었음 (KRF-2006-521-D00257).”

참고문헌

- 곽재섭(2005). 평면연삭에서 가공특성 평가 및 반응표면모 델개발. *대한기계학회논문집*, **29**(4), pp. 614-623.
- 김승현, 유이중(2002). NDMA; 새로운 도전. *대한환경공학회지*, **24**(4), pp. 743-746.
- 이승훈(2006). *minitab*을 이용한 공학통계 자료분석, 이레테크.
- 조일형, 이내현, 장순웅, 안상우, 윤영환, 조경덕(2006). 실험 계획법 중 Box-Behnken법을 이용한 반응성 염료의 광촉매 산화조건 특성 해석 및 최적화. *대한환경공학회지*, **28**(9), pp. 917-925.
- ATSDR (1989). Toxicological profile for N-nitrosodimethylamine. Prepared by the Syracuse Research Corporation for ATSDR in collaboration with the U.S. Environmental Protection Agency. U.S. Public Health Service, Washington, D.C. pp. 119.
- Challis, B. C. and Osborne, M. R., J. (1973) The chemistry of nitroso-compounds. Part VI. Direct and indirect transnitrosation reactions of N-nitrosodiphenylamine. *Chem. Soc., Perkin II*, pp. 1529-1533.
- CRA (1994). Treatability test report for Conestoga-Rovers & Associates on Rayox UV/oxidation treatment of Uniroyal off-site groundwater. Waterloo, Ontario. December.
- DMER and AEL (1996). Pathways analysis using fugacity modelling of N-nitrosodimethylamine for the second Priority Substances List. Unpublished report prepared for the Chemicals Evaluation Division, Commercial Chemicals Evaluation Branch, Environment Canada, Hull, Quebec. DMER, Peterborough, Ontario, and AEL, Don Mills, Ontario. pp. 63.
- Howard, P. H., Boethling, R. S., Jarvis, W. F., Meylan, W. M., and Michalenko, E. M. (eds.) (1991). *Handbook of environmental degradation rates*, Lewis Publishers Inc., Chelsea, Michigan.
- Kincl, M., Turk, S., and Vreecer, F. (2005). Application of experimental design methodology in development and optimization of drug release method. *International Journal of Pharmaceutics*, **34**(3), pp. 233-233.
- Mirvish, S. S. (1975). The occurrence and determination of N-nitroso compounds *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **31**, pp. 325-351.
- Mitch, W., Sharp, J., Trussell, R., Valentine, R., Alvarez-Cohen, L., and Sedlak, D. (2003). N-Nitrosodimethylamine (NDMA) as a drinking water contaminant: a review. *Environ. Eng. Sci.*, **20**(5), pp. 389-404.
- Najm, I. and Trussell, R. R. (2001). NDMA formation in water and wastewater. *J. AWWA, February*, pp. 92-99.
- OME (1991). Scientific criteria document for multimedia standard development No. 01-90. N-Nitrosodimethylamine. Hazardous Contaminants Coordination Branch, Toronto, Ontario. pp. 64.
- Patai, S. (1982). *The Chemistry of Amino, Nitroso and Nitro Compounds and their Derivatives*, Interscience, Wiley, London, New York.
- Richardson, S. D. (2003). Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water. *Trends Anal. Chem.*, **22**, pp. 666-684.
- Tate, R. L., III and Alexander, M. (1975). Stability of nitrosamines in samples of lake water, soil, and sewage. *J. Natl. Cancer Ins.*, **54**, pp. 327-330.
- Thomas, R. G. (1982). Volatilization from water. In: W. J. Lyman, W. F. Reehl, and D. H. Rosenblatt (eds.), *Handbook of chemical property estimation methods*, McGraw-Hill, New York, pp. 15-27.