

Box-Behnken법을 이용한 *E. coli* 소독에서 전기-UV-초음파 복합 공정의 최적화 Optimization of Electro-UV-Ultrasonic Complex Process for *E. coli* Disinfection using Box-Behnken Experiment

김동석 · 박영식*[†]

Dong-Seog Kim · Young-Seek Park*[†]

대구가톨릭대학교 환경과학과 · *대구대학교 기초교육원

Department of Environmental Science, Catholic University of Daegu · *Faculty of Liberal Education, Daegu University

(2010년 7월 16일 접수, 2011년 1월 11일 채택)

Abstract : This experimental design and response surface methodology (RSM) have been applied to the investigation of the electro-UV-ultrasonic complex process for the disinfection of *E. coli* in the water. The disinfection reactions of electro-UV-ultrasonic process were mathematically described as a function of parameters power of electrolysis (X_1), UV (X_2), and ultrasonic process (X_3) being modeled by use of the Box-Behnken technique, which was used for fitting 2nd order response surface model. The application of RSM yielded the following regression equation, which is empirical relationship between the residual *E. coli* number (Ln CFU) in water and test variables in coded unit: residual *E. coli* number (Ln CFU) = $23.69 - 3.75 \cdot \text{Electrolysis} - 0.67 \cdot \text{UV} - 0.26 \cdot \text{Ultrasonic} - 0.16 \cdot \text{Electrolysis} \cdot \text{UV} + 0.05 \cdot \text{Electrolysis} \cdot \text{Ultrasonic} + 0.27 \cdot \text{Electrolysis}^2 + 0.14 \cdot \text{UV}^2 - 0.01 \cdot \text{Ultrasonic}^2$. The model predictions agreed well with the experimentally observed result ($R^2 = 0.983$). Graphical 2D contour and 3D response surface plots were used to locate the optimum range. The estimated ridge of maximum response and optimal conditions for residual *E. coli* number (Ln CFU) using 'numerical optimization' of Design-Expert software were 1.47 Ln CFU/L and 6.94 W of electrolysis, 6.72 W of UV and 14.23 W of ultrasonic process. This study clearly showed that response surface methodology was one of the suitable methods to optimize the operating conditions and minimize the residual *E. coli* number of the complex disinfection.

Key Words : Box-Behnken Technique, Complex Process, Disinfection, Optimization, Response Surface Methodology (RSM)

요약 : 수중에서 *E. coli* 소독을 위한 전기-UV-초음파 복합 공정에 대해 실험계획법과 반응표면분석법(RSM)을 적용하였다. 2차반응표면 모형식을 추정할 수 있는 Box-Behnken법을 이용하여 전기-UV-초음파 복합 공정의 소독 반응에서 전기분해(X_1), UV (X_2), 및 초음파 공정(X_3)의 전력을 독립변수로 선정하여 수학적으로 모형화하였다. 소독 후 잔류 *E. coli* 수와 독립변수 사이의 실험에서 독립변수에 대해 다음의 모형식이 얻어졌다. 잔류 *E. coli* number (Ln CFU) = $23.69 - 3.75 \cdot \text{Electrolysis} - 0.67 \cdot \text{UV} - 0.26 \cdot \text{Ultrasonic} - 0.16 \cdot \text{Electrolysis} \cdot \text{UV} + 0.05 \cdot \text{Electrolysis} \cdot \text{Ultrasonic} + 0.27 \cdot \text{Electrolysis}^2 + 0.14 \cdot \text{UV}^2 - 0.01 \cdot \text{Ultrasonic}^2$. 예측된 모형식은 실험 자료와 잘 일치하였다($R^2 = 0.983$). 2차원 등고선도와 3차원 반응표면도가 잔류 *E. coli* 수에 대한 최적 범위를 구하기 위하여 사용되었다. Design-Expert 소프트웨어의 '수치 최적화'를 이용하여 잔류 *E. coli* 수에 대한 최적 값을 찾은 결과 1.47 Ln CFU/L이었고, 최적 조건은 전기분해 6.94 W, UV 6.72 W 및 초음파 공정 14.23 W로 나타났다. 본 연구는 반응표면분석법이 복합 소독 공정에서 잔류 *E. coli* 수를 최소화하고 운전 조건을 최적화하기 위한 적절한 방법 중의 하나라는 것을 보여주었다.

주제어 : Box-Behnken법, 복합공정, 소독, 최적화, 반응표면분석법(RSM)

1. 서론

소독은 병원성 미생물을 원하는 수준으로 제어하는 공정으로 정수처리 및 하수처리 공정 등 수처리 공정에서 가장 중요한 공정 중의 하나이다. 소독 공정에 대한 지속적인 연구 및 개발에도 불구하고 지난 10년간 병원성 미생물에 의한 지속적인 발병사례가 보고되고 있어, 전 세계적으로 환경과 관련된 가장 큰 이슈 중의 하나는 원수 및 처리수 내에 존재하는 병원성 미생물에 의한 발병 및 발병 가능성에 관한 것이다. 따라서 수처리 공정에서 소독 공정에 대한 관심 및 중요성이 증가하고 있다.^{1,2)}

하수 처리 공정의 경우 2003년 1월부터 하수처리장 방류수 수질기준에 영양염류와 대장균 항목까지 신설되어 염소

계소독설비와 자외선 소독 설비가 설치 운영되고 있다. 최근에는 자외선 소독 설비가 증가하고 있는 추세이지만 설치비, 관리비가 높고 스케일 형성으로 인한 소독 효율저하 등의 문제점이 보고되고 있다.³⁾

상수 처리 공정의 경우 염소 소독으로 인한 THMs 생성을 방지하고 *Cryptosporidium*에 원생동물의 불활성화를 위하여 오존, UV 등의 소독 공정이 연구되고 있으나 오존 소독의 경우 수도관을 자주 갈아주어야하는 단점이 있다.⁴⁾

최근 기존의 소독제나 소독 공정으로 처리하기 어려운 병원성 미생물들이 새롭게 발견되고, 그에 따라 기존 소독 공정은 다른 새로운 소독 기술이 개발되고 있다. 또한 개별 소독 공정을 결합할 경우 개별공정의 단점을 보완하고 시너지 효과가 발휘될 수 있는지 알아보기 위하여 복합 소독 공

[†] Corresponding author E-mail: ysparkk@daegu.ac.kr Tel: 053-850-4571 Fax: 053-850-4369

정에 대한 연구가 시도되고 있다.¹⁾ 시너지 효과가 존재할 경우 소독제의 사용량, 전력 소비량 및 반응 시간 등을 줄일 수 있기 때문에 경제적인 측면이나 효율적 측면에서 중요하지만 복합 소독 공정에 대한 통합적이고 정량적인 연구가 수행된 바가 거의 없다.⁵⁾

본 연구에서는 복합 소독 공정의 개발을 위해 전기분해, UV 및 초음파의 3중 공정을 연계하였을 때의 공정 최적화를 이루기 위한 기초 연구를 수행하였다. 2중 공정의 경우에도 시너지 효과가 발생할 수 있기 때문에 다른 인자는 일정하게 고정하고 후 1인자만 변화시켜 실험을 진행하는 전통적인 실험법인 1회 1인자(one factor at a time) 실험법에 의해서 최적 운전 조건을 찾기 어렵고 복합 공정에서 중요한 인자 간에 상호작용에 관한 교호작용의 검출이 어렵고, 실험영역 전체를 균형 있게 고려하지 못하여 국소 최적해(local optimum)를 찾게 되는 문제점이 있다.^{2,6)} 3중 공정에서의 시너지 효과 고찰 및 공정 최적화를 위해서는 모든 변수들 내 모든 수준을 랜덤화, 반복성 및 블록화 원리에 따라 등간격 배열에 의한 MFAST (multi-factor at the same time) 방법으로 실험을 수행하고 모형화할 필요가 있다. 본 연구에서는 전기분해-UV-초음파로 이루어진 3중 공정에 의해 *E. coli* 소독에 영향을 미치는 공정에 대한 통계학적 해석, 모형식 구축과 최적화에 목적을 두고 반응표면분석법 중 Box-Behnken법을 적용하여 3요인에 대한 분석을 수행하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료 및 실험방법

실험 균주는 *E. coli*를 선택하였으며, 한국미생물배양센터에서 분양받았다. 대표적인 종으로 *E. coli* ACTC 15489를 이용하였다. 배지로는 nutrient broth (beef extract 3 g/L, peptone 5 g/L)를 사용하였고, 균의 배양은 300 mL의 삼각 플라스크에 접종한 후, 37°C로 유지되는 배양기에서 대수 성장기를 유지하도록 48시간 동안 연속 배양하였다. 48시간이 경과한 후 원심분리기에서 10,000 rpm에서 15분간 원심 분리시켜 3회 이상 세척한 다음 균 stock을 확보하였다.

실험에 사용한 전극은 메시형 전극으로 모든 전극의 크기는 63 × 110 mm(면적 : 41.05 cm²)이었다. 전기분해 반응은 직류 전원공급기의 전류를 조절하여 전력을 4~8 W로 변화시켰다. UV 램프는 4, 6 및 8 W UV-C 램프를 실험에 맞게 사용하였다. 초음파는 주파수가 20 kHz인 초음파 장치(Sonics, VCX500, Tokyo, Japan)를 이용하여 출력을 5~15 W로 조절하여 실험하였다. 반응기는 아크릴로 제작하였으며, 반응 부피는 1 L이고, 혼합을 위하여 교반기를 이용하여 교반하였다. 전기분해 반응 적용시 전극 간격은 2 mm로 고정하였다. 모든 실험은 전해질로 NaCl을 사용하여 실험하였다. 혼합을 위하여 교반기를 사용하여 교반을 하였으며, 실험 내용에 따라 공기 펌프와 산기관을 사용하여 공기를 공

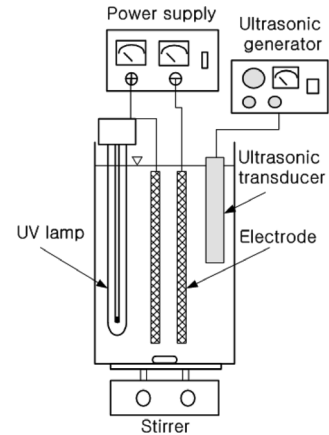


Fig. 1. Schematic diagram of reactor system.

급하였다. Fig. 1에 복합 공정의 반응기 배열에 대하여 나타내었다.

2.2. 분석 및 측정

E. coli stock 용액 1 mL를 증류수와 전해질이 들어 있는 1 L의 반응 장치에 넣고 *E. coli* 농도를 10¹⁰ CFU/L로 설정한 다음, 소독 실험을 수행하여 일정 시간 간격으로 시료 1 mL를 채취하였다. 균의 접종은 pour plate method에 의해 무균실에서 이루어졌다. 실험 오차를 줄이기 위해 1개의 시료당 5개의 평판을 만들어 사용하였으며, 시료 채취 후에는 수중에 잔존하는 산화제에 의해 계속적인 소독이 진행되는 것을 막기 위해 중화제(neutralizer, 14.6% sodium thio-sulphate와 10% sodium thioglycolate) 10 μL를 투입하여 연속적으로 희석하여 nutrient agar에 투입한 다음 37°C로 유지되는 BOD 배양기에서 48시간동안 배양한 뒤 형성된 집락을 colony counter를 이용하여 계수하였다.

2.3. 실험 계획, 자료 분석 및 공정 최적화

2.3.1. 실험계획법

실험계획법(DOE, design of experiments)은 실험에 대한 계획방법을 의미하는 것으로 해결하고자 하는 문제에 대하여 실험법, 데이터 취합법, 최소의 횟수로 최대의 정보를 얻을 수 있는 통계분석법을 찾아 최소의 노력과 비용으로 최대의 정보를 얻을 수 있는 기법이다.⁷⁾

합리적인 실험설계에 의해 얻어진 실험 자료를 분석할 때 일차적인 목적은 반응변수에 영향을 주는 유의한 유인효과들을 찾는 것이고, 그 다음은 반응변수를 최적화하는 공정 조건을 찾는 것이다. 이때 실제로 실험된 실험조건들을 비교하여 최적 조건을 찾는 것보다는 고려된 계량인자들의 관심영역 전체에서 최적조건을 구하고자 하는 경우가 많이 있다. 이를 위해서는 관심영역에 속하는 임의의 계량인자들의 값에서 반응변수를 예측할 수 있어야 한다.⁸⁾

2.3.2. 반응표면분석법

반응표면(response surface)은 반응변수(특성치)와 독립변

수(설계변수, 인자)들과의 함수관계를 말한다. 반응표면분석법에서는 반응표면에 대한 적절한 통계적 모형을 가정하고, 독립변수의 여러 조건에서 실험을 수행하여 자료를 얻은 후 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.⁹⁾

일반적으로 반응표면식은 알려져 있지 않으므로 근사적인 모형을 상정한 후 결합결여 검정을 통하여 모형식의 적합성을 평가한다. 반응표면분석에서는 근사적인 모형으로 1차 모형 혹은 2차 모형을 사용한다.

예를 들어 독립변수가 둘인 경우 1차 모형은

$$y_i = \beta_0 + \beta_1x_{1i} + \beta_2x_{2i} + \beta_{12}x_{1i}x_{2i} + \varepsilon_i \quad (1)$$

으로 표현된다. 그리고 2차 모형은 1차 모형에 제곱 항이 추가되어

$$y_i = \beta_0 + \beta_1x_{1i} + \beta_2x_{2i} + \beta_{11}x_{1i}^2 + \beta_{22}x_{2i}^2 + \beta_{12}x_{1i}x_{2i} + \varepsilon_i \quad (2)$$

으로 표현된다.⁹⁾

본 연구에서는 2차 반응표면 모형식을 추정할 수 있는 실험계획법 중 Box-Behnken법을 이용하여 전기응집/부상 공정에서의 최적화를 위해 적용하였다.

2.3.3. Box-Behnken 법

Box-Behnken법은 반응표면설계의 또 다른 방법으로, 1차, 2차 항을 효율적으로 추정하고자할 때 모든 요인들이 동시에 낮은 수준 혹은 높은 수준이 아니라는 것을 확신할 때 모든 실험이 안정된 영역에서 이루어진다고 확신할 때 활용한다. Box-Behnken법은 요인수가 같을 경우 중심합성설계(CCD, central composite design)보다 실험 횟수가 적다. 꼭짓점에서의 실험이 비용이 너무 많이 들거나 현실적으로 불가능한 경우 유리하게 사용할 수 있어 국내에서 환경분야에 적용할 경우 주로 Box-Behnken법을 이용하여 모형화하여 왔다.¹⁰⁻¹²⁾

Box-Behnken 설계는 꼭짓점의 실험점이 포함되지 않는 실험계획으로 육면체의 모서리들의 중심과 전체 실험영역의 중심에서 실험을 하는 계획이다. Box-Behnken 설계의 실험점은 2개의 인자만 상자점인 2² (±1, ±1)수준에서 실험을 하고 나머지 인자는 중앙값인 0으로 고정한다. 중심합성설계를 이용할 경우 실험점이 상자점(±1)과 중앙점(0)을 벗어나는 축점(±1.682)에서의 실험이 필요하다. 이 경우 초음파 공정의 출력을 2.97 W와 16.8 W로 조절하여 실험하여야 하는데, 본 연구의 경우 초음파 기기의 특성상 전력(W) 조절이 5 W 단위로 이루어지기 때문에 실험이 불가능하여 Box-Behnken 설계를 이용하였다.

2개의 인자는 Box-Behnken 설계가 모든 인자들에 대해

서 균형을 맞추기 위하여 실험에 고려된 k개의 인자들 중에서 2개를 선택하는 모든 조합으로 결정되고, n_c개의 중앙점이 추가되어, 총 실험의 크기는 4×k(k-1)/2+n_c이다. Fig. 2에 k=3인 경우의 Box-Behnken 설계의 실험점이 시각적으로 주어져 있다. Box-Behnken 설계는 각 인자의 3수준에서 실험하도록 하며 회전성을 갖거나 인자 수에 따라서는 거의 회전성을 갖는다. 회전가능(rotatable) 설계들은 설계 중심으로부터 거리가 동일한 모든 점들에서의 예측 분산을 일정하게 하는 바람직한 성질을 가지고 있어, 예측의 질을 향상시킨다.⁹⁾

본 실험에서는 전기분해, UV, 및 초음파 공정의 전력을 독립변수(설계 변수, process specific variables)로 선택하였고, 잔류 *E. coli* 수(Ln CFU)를 종속변수(response)로 설정하였다. 독립변수의 값과 변화 한계(variation limits)는 전기, UV, 초음파를 이용한 소독 공정에 대해 행해진 기초 연구에 기초를 두고 선정하였고, Table 1에 나타내었다.⁵⁾ 중심점으로 5개의 같은 실험(n_c)을 포함하여 Box-Behnken 설계에서 3개의 독립변수를 선택할 경우 실험해야하는 수인 17개의 시험을 본 실험에서 행하였다.

실험 자료는 Design-Expert 7.1 소프트웨어를 사용하여 분석하였고 2차 다항식으로 구하였다. 다음의 식은 종속변수와 독립변수 사이의 상관관계를 얻기 위해 적용한 식이다.¹¹⁾

식 (2)에서 y_i는 예측된 종속변수(response), X_i는 독립변수, β₀는 상수 계수(constant coefficient), β_i, β_{ij}와 β_{ij}는 교호작용 계수(interaction coefficient)이다. 다항식 모형의 적합도의 질(quality of fit)은 상관관계 계수(R², correlation coefficient)로 표현하였다. 실험 자료로 다항회귀 모형의 적합도를 평가하고 분산분석(AVOVA, analysis of variance : 각 처리 data의 변동성 관계)를 실시한 뒤 후보 모형의 각 항들의 추정된 회귀 계수에 대한 적합성 결여(P값)을 고찰하여 예측한 모형이 적절하지 않게 되는 값인 P > 0.25인 항을 제거한 뒤 다시 AVOVA를 실시하고 잔차 오차로 실험의 적합성을 검정하였다.¹¹⁾ 관심 영역에서 반응표면의 모양을 확인하기 위하여 모형진단 절차를 통과한 모형에 대해 반응표면 그림과 등고선 그림을 그려 확인하였다. 잔류 *E. coli*

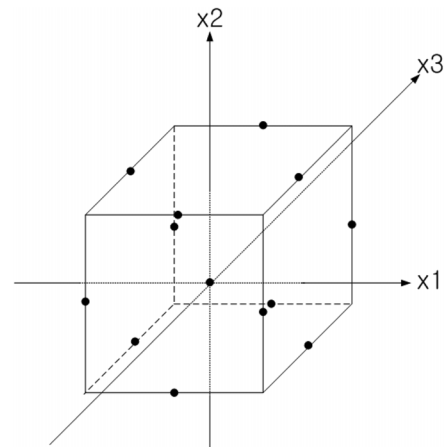


Fig. 2. Box-Behnken Design of 3 factor.

Table 1. Box-Behnken deign for experiment

Code	Explanatory variables			
	Electrolysis (W)	UV (W)	Ultrasonic (W)	
Max. level	+1	8	8	15
Central Level	0	6	6	10
Min. Level	-1	4	4	5

Run number	Coded factor			Uncoded factor		
	Electrolysis (X1)	UV (X2)	Ultrasonic (X3)	Electrolysis (W)	UV (W)	Ultrasonic (W)
1	0	0	0	6	6	10
2	0	0	0	6	6	10
3	-1	0	-1	4	6	5
4	0	0	0	6	6	10
5	0	-1	+1	6	4	15
6	-1	+1	0	4	8	10
7	0	+1	+1	6	8	15
8	0	+1	-1	6	8	5
9	0	0	0	6	6	10
10	+1	-1	0	8	4	10
11	-1	-1	0	4	4	10
12	0	-1	-1	6	4	5
13	+1	0	+1	8	6	15
14	-1	0	+1	4	6	15
15	+1	0	+1	8	6	15
16	+1	+1	0	8	8	10
17	0	0	0	6	6	10

CFU 수를 최소로 할 수 있는 최적 조건을 찾기 위하여 Design-Expert 7.1 소프트웨어의 최적화 도구를 이용하여 최적 요인수준을 찾아내었다. 등고선도는 최적화되는 요인수준의 영역을 알 수 있고 최적화 도구로는 최적요인수준을 정확히 찾아낼 수 있다.⁸⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 1회 1인자 실험법에 의한 성능 고찰

3종 공정에서 전력을 결정하기 위한 기초연구로서 전기분해, UV 및 초음파 단일 공정의 *E. coli* 소독능을 고찰하였다. 전기분해와 UV 공정은 W 조절이 용이하지만 초음파 공정은 기기 특성상 5 W 단위로 전력변경이 가능하기 때문에 5 W 단위로 출력을 변경하여 실험하였다. Fig. 3에 NaCl 농도를 1.5 g/L, 다른 인자는 일정하게 고정한 후 각 단일 공정의 전력 변화에 따른 *E. coli* 수 변화를 나타내었다. 모든 공정에서 전력이 증가함에 따라 소독 성능이 증가하는 것으로 나타났다. 전기분해 공정(Fig. 3(a))의 경우 8 W의 전력에서는 10분이 되면 잔류 대장균수가 3.5×10^2 CFU/L로 나타났다. UV 공정(Fig. 3(b))의 경우 8 W에서 10분의 소독시간에서 잔류 대장균수가 1.3×10^3 CFU/L로 나타났다. 반면 초음파 공정(Fig. 3(c))의 경우 15 W에서

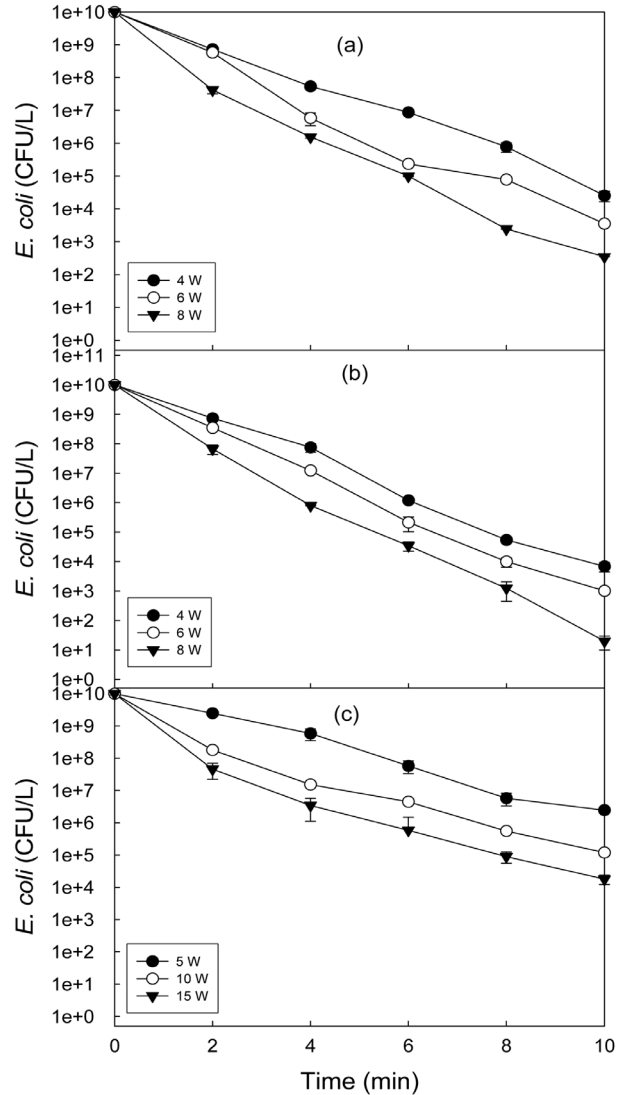


Fig. 3. Effect of electric power on the disinfection of *E. coli* in three disinfection process. (a) electrolysis, (b) UV process, (c) ultrasonic process.

1.8×10^4 CFU/L의 대장균수가 검출되어 세 종류의 단일 소독 공정 중에서 성능이 가장 낮은 것으로 나타났다.

초기농도와 실험 수질이 하수처리수와 다르지만 본 실험 결과를 1,000개/L 이하인 상수원의 수질에 영향을 주는 하수처리장의 수질 기준과 비교할 때 전기분해 공정만 수질 기준을 만족하는 것으로 나타났다. 그러나 초기 미생물 농도가 1×10^{10} CFU/L이기 때문에 소독 범위는 단일 공정에 따라 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7$ CFU/L로 나타났다. 이는 백금 전극을 이용한 오수처리수 중의 대장균 소독에서는 소독 범위가 1×10^4 CFU/L,¹³⁾ 고전압 전기장을 이용한 하수처리장 방류수 중의 대장균군 소독에서는 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ CFU/L로 보고된 결과¹⁴⁾와 비교할 때 비슷하거나 높은 것으로 나타났다. 그러나 실제 하수나 오수의 수질이 다르기 때문에 정확한 비교는 어려운 것으로 나타났다. 실제 오수 적용시 소독 처리율이 다소 낮아질 수 있으나 공정의 시너지 효과가 상쇄할 수 있을 것으로 판단되었다.

3.2. 반응표면분석에 의한 반응모형 추정 및 유의성 검증

Fig. 3에서 단일 공정에서의 대략적인 *E. coli* 소독 경향을 파악한 뒤 Table 1에 나타난 대로 Box-Behnken 법에 의해 설정된 조합에 따라 실험을 행하여(Run number 1~17) Design Expert 소프트웨어(Stat-Ease, Inc., 2007)에서 완전 2차식으로 분산분석한 결과 모형의 Prob > F 값이 < 0.0003로 나타나 높은 유의성을 나타내었다(판정 기준 : 0.05). 관측점들의 변동을 표본회귀선이 얼마나 잘 설명해주는가를 상대적으로 나타내는 결정계수인 R² 값도 0.992로 종속변수 변이의 99%를 설명이 가능한 높은 기여율을 보였다.¹⁵⁾

그러나 전체 모형은 적합한 것으로 나타났으나 선형항, 교호항, 및 순수 2차항 중 예측한 모형에 문제를 일으킬 수 있는 p 값인 0.25 이상인 항을 고찰한 결과 교호항인 순수 2차항인 X₂X₃인 것으로 나타났다. X₂X₃ 항을 제거하여 수정 모형으로 나타난 결과 p값은 < 0.0001로 나타났고 수정된 결정계수는 0.983으로 나타내어 거의 같은 것으로 사료되었다.⁸⁾ 변수들의 단위를 고려하지 않은 원래 변수를 적용한 결과와 코드화하여 통일된 변수로 작용하여 산출한 수정 반응 모형은 다음 식 (3), (4)에 나타내었다.

$$\begin{aligned} \text{Residual } E. coli \text{ number (Ln CFU)} = & \\ & 3.66 - 2.02X_1 - 0.80X_2 - 1.25X_3 - 0.65X_1X_2 + \\ & 0.51X_1X_3 + 1.07X_1^2 + 0.42X_2^2 - 0.37X_3^2 \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{Residual } E. coli \text{ number (Ln CFU)} = & \\ & 23.69 - 3.75 \cdot \text{Electrolysis} - 0.67 \cdot \text{UV} - \\ & 0.26 \cdot \text{Ultrasonic} - 0.16 \cdot \text{Electrolysis} \cdot \text{UV} + \\ & 0.05 \cdot \text{Electrolysis} \cdot \text{Ultrasonic} + 0.27 \cdot \text{Electrolysis}^2 + \\ & 0.14 \cdot \text{UV}^2 - 0.01 \cdot \text{Ultrasonic}^2 \end{aligned} \quad (4)$$

또한 수정 모형에 대해 전체 모형의 적합성 외에 Table 2의 회귀분석(종속변수와 독립변수와의 관계) 및 분산분석을 통해 전체 모형에 어떻게 영향을 주는가를 파악하기 위하여 분산분석을 수행하여 Table 2에 나타내었다. 모형의 Prob > F 값은 0.0001으로 나타나 높은 유의성을 나타내었고, 1차항의 Prob > F 값은 모두 < 0.001 이하로 나타났고, 교호항은 0.0009와 0.0037로 유의성이 높게 나타났다. 순수 2차항의 Prob > F 값도 가장 높은 값이 0.0154로 나타나 유의성이 있는 것으로 나타났다. 분산분석에서 적합성결여(Lack of fit)의

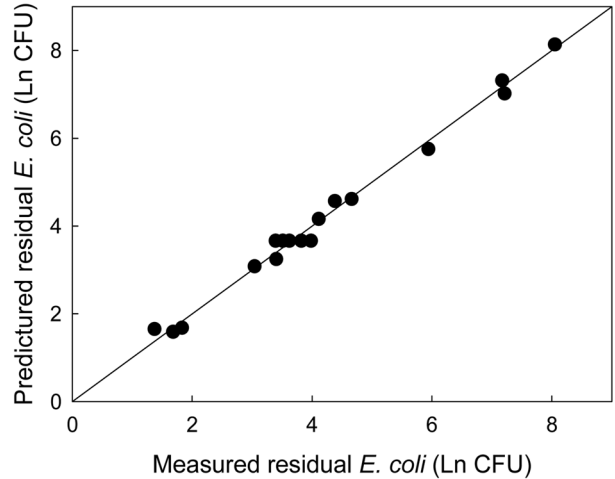


Fig. 4. The actual and predicted plot for residual *E. coli* number.

값은 0.4225로 나타났는데, 모형 적절성의 판정기준인 0.05보다 높게 나와 가정한 모형이 적절한 것으로 판단되었다.⁸⁾

잔류 *E. coli* 수에 대한 실험값과 모형식에 의해 구한 예측값을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보듯이 실험값과 예측값이 비교적 잘 일치하는 것으로 나타났다.

3.3. 반응모형에 대한 오차항 분석(잔차분석)

전체적인 모형의 적절성을 판단하기 위하여 반응표면분석을 통해 얻어진 모형 (2)와 (3)의 오차항에 대한 종속 변수의 실제 값과 회귀식에 의한 예측값의 차이인 잔차(residual)를 분석하여 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5(a)에 나타난 표준화 잔차의 정규 확률도 그림에서 잔차가 정규분포로부터 벗어났는지를 확인한 결과 개략적으로 직선으로 나타났으므로 근사적으로 정규분포를 따르는 것으로 나타났다. Fig. 5(b)에 주어진 표준화 잔차와 예측값의 산점도를 보면 ±1.6 내의 수평밴드에 내에서 무질서하게 퍼져 있으므로 오차의 등분산성을 만족하면서 선택된 모형이 적절함을 알 수 있었다.⁸⁾

3.4. 주효과-교호작용에 대한 유의인자 및 공정 결정

Fig. 3에서 나타난 1회 1인자 실험에 의한 단일 공정의 자료는 어느 공정이 성능이 우수한지를 알 수 있는 기초 자료이다. 또한 기 발표된 연구에서 전기+UV, 전기+초음파 및

Table 2. ANOVA results of the quadratic model for Electro+UV+Ultra complex process

Source	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square	F-value	Prob > F
Model	59.10	8	7.39	117.76	< 0,0001
Residual	0.50	8	0,063		
Lack of fit	0,28	4	0,069	1,23	0,4225
Pure error	0,22	4	0,056		
R ² = 0,9916,					
Adjust R ² = 0,9832					
Predicted R ² = 0,9482					
Adequate precision = 35,927					

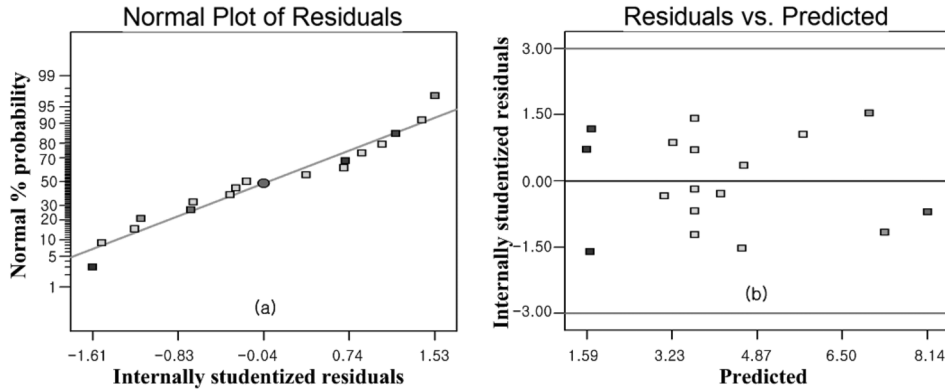


Fig. 5. Residual plot of model for error values: (a) Normal probability plot of the residuals, (b) Scatter plot of the residuals and predicted.

UV+초음파 공정에서 2중 공정을 구성하고 있는 단일 공정의 전력을 바꾸어 실험하여 최적 전력비 조합을 찾아내는 시도를 하였으나 실험 분량이 많고 복합 공정 중에서 단일 공정의 효과를 고찰하거나 상호작용 효과를 고찰하기 어려운 점이 나타났다.²⁾ 따라서 Table 1에 나타난 바와 같이 Box-Behnken 실험계획에 따라 모든 변수들 내의 수준을 MFAST (multi-factor at the same time) 방법으로 설정한 후 Run number 1~17에 따라 실험한 후 Design-Expert 프로그램(Ver 7, Stat-Ease Inc., USA)을 이용하여 전기분해, UV 및 초음파 공정의 전력 변화에 따른 3중 공정에서 각 단일 공정의 효과를 나타내는 주효과도를 Fig. 6에 나타내었다.⁸⁾ 주 효과도는 3중 공정 중 2공정의 전력을 일정하게 유지한 후 단일

공정에서의 전력을 변화시켜 3중 공정중 단일 공정 만의 소독 효과를 나타낸 것이다. Fig. 6(a)는 UV와 초음파 공정의 전력이 중앙점(0)의 값에 해당하는 6 W와 10 W인 조건, Fig. 6(b)는 전기분해와 초음파 공정의 전력이 각각 6 W와 10 W, Fig. 6(c)는 전기분해와 UV 공정의 전력이 각각 6 W와 6 W인 조건에서의 주효과도이다. 주효과도에서 기울기가 클수록 주 효과가 큰 것을 나타내는데, 전기분해 > UV ≙ 초음파 공정의 순으로 나타난 것으로 보이지만 초음파 공정의 경우 전력이 10 W 변화 시의 소독 효과인 반면, UV 공정은 4 W 변화시의 기울기이므로 전력을 고려할 경우 주 효과도는 UV > 초음파이기 때문에 전력당 소독효과를 효과는 전기분해 > UV > 초음파 공정의 순으로 나타나 전기분해

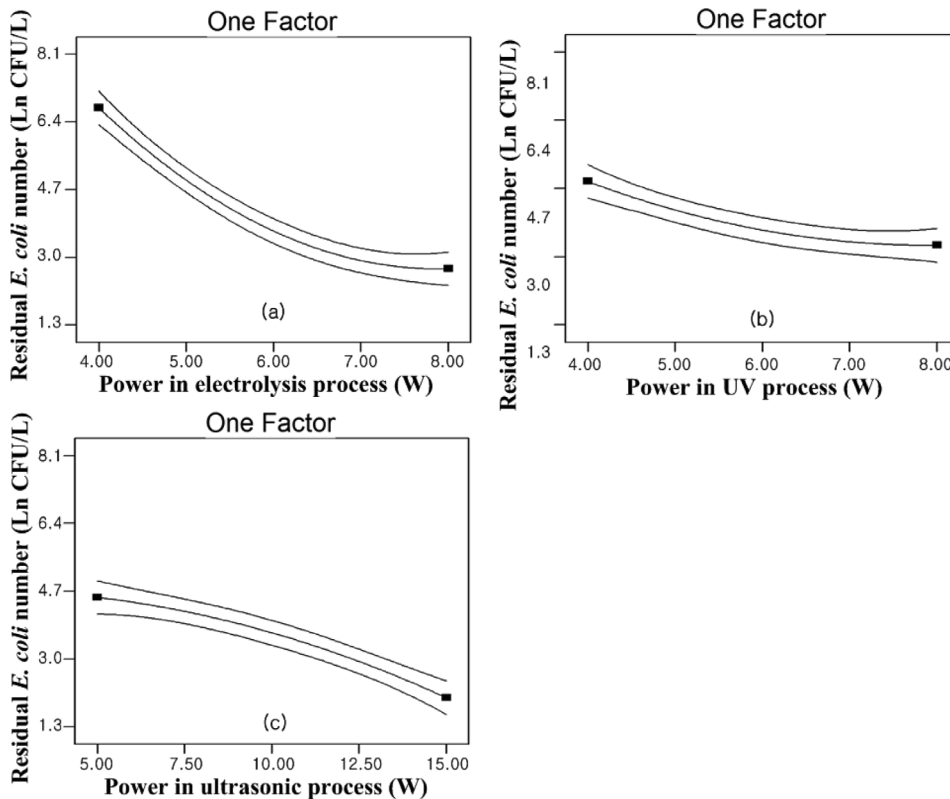


Fig. 6. Main effect plot for residual *E. coli* number in triple disinfection process: (a) Electrolysis, (b) UV, (c) Ultrasonic.

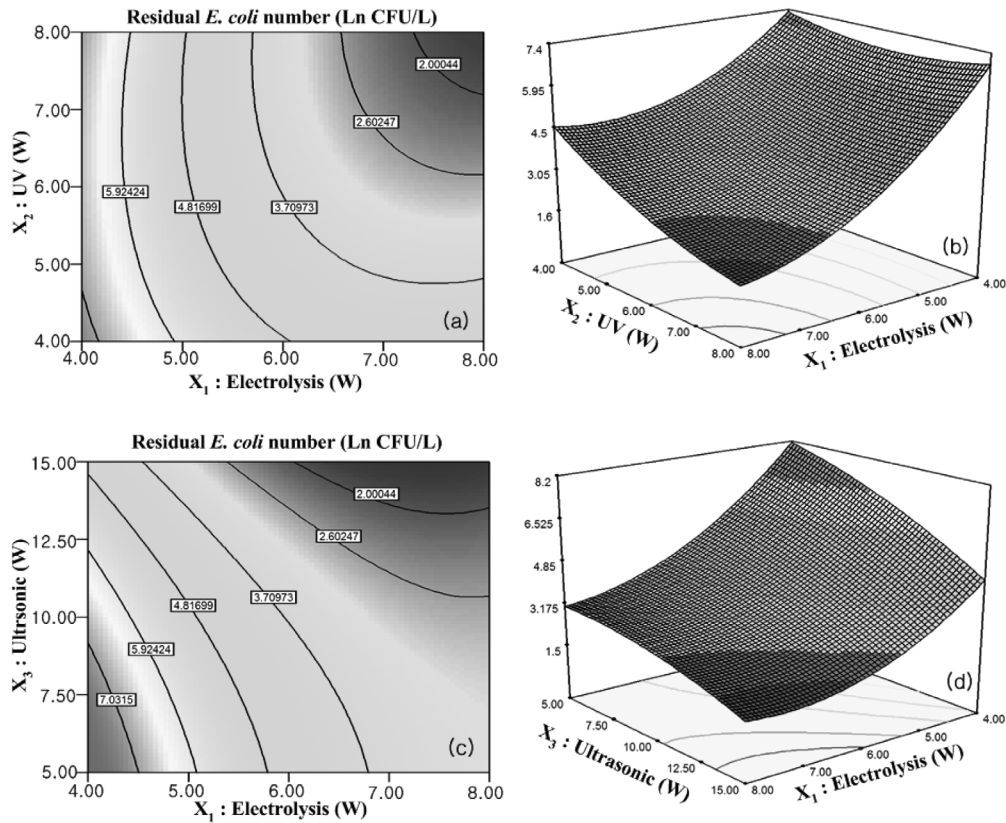


Fig. 7. Contour and response surface plots for residual *E. coli* number in triple disinfection process.
 (a) Contour plot of X₁X₂ effect, (b) 3D plot of X₁X₂ effect (c) Contour plot of X₁X₃ effect, (d) 3D plot of X₁X₃ effect

공정의 효과가 가장 큰 영향을 주는 것으로 사료되었다. 3 중 공정에서의 단일 공정의 효과도 Fig. 2의 1회 1인자에서 실험결과와 유사한 경향을 나타내었다.

인자들의 교호작용에 의한 교호 효과를 분석하기 위하여 전기분해(X₁), UV (X₂) 및 초음파 공정(X₃)의 세 요인에 의해 발생할 수 있는 세 가지 교호효과 중에서 통계학적으로 유의미한 것으로 나타난 전기분해(X₁) · UV (X₂), 전기분해(X₁) · 초음파(X₃)의 교호 작용에 대해서 고찰하였다. 초음파 공정의 전력을 중간 값인 10 W로 유지한 조건에서 전기분해와 UV 공정의 전력을 실험 범위 내에서 변화시켜 2차원(2D) 등고선도(contour)와 3차원(3D) 반응표면도를 Fig. 7(a)와 (b)에 나타내었다. 등고선도를 보면 일정한 초음파 전력에서 잔류 *E. coli* 수가 8 CFU/L인 Ln 2 이하의 잔류 *E. coli* 수를 얻을 수 있는 전기분해와 UV 전력은 각각 7.2 W, 7.3 W 이상인 것으로 나타났다. 3D 반응표면도에서 볼 때 전기분해 공정이 UV 공정보다 잔류 *E. coli* 수에 더 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.

UV 공정의 전력을 중간 값인 6 W로 유지한 조건에서 전기분해와 UV 공정의 전력을 실험 범위 내에서 변화시켜 2차원(2D) 등고선도(contour)와 3차원(3D) 반응표면도를 Fig. 7(c)와 (d)에 나타내었다.

등고선도를 보면 일정한 초음파 전력에서 잔류 *E. coli* 수가 8 CFU/L인 Ln 2 이하의 잔류 *E. coli* 수를 얻을 수 있는 전기분해와 초음파와 전기분해 공정의 전력은 각각 13.5

W, 6.03 W 이상인 경우인 것으로 나타났다. 3D 반응표면도에서 볼 때 전기분해 공정이 초음파 공정보다 잔류 *E. coli* 수에 더 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.

한 공정을 고정한 조건에서 다른 두 공정의 전력 변화에 따른 잔류 *E. coli* 수 변화에 대한 범위를 Fig. 7과 같은 등고선도와 반응표면도를 통해서 알 수 있으나 정확 값의 예측을 위해서 Design-Expert 소프트웨어에서 최적화 단계의 'numerical optimization'을 이용하여 전기분해, UV 및 초음파 공정의 전력을 계량인자의 범위인 'in range'로 선택하고 반응변수인 잔류 *E. coli* 수는 'minimize'로 선택한 뒤 'desirability' d를 가장 크게 하는 최적 조건을 찾은 결과 d가 1인 값을 39개 얻을 수 있었다. 그 값 중에서 제 1의 값으로 선택된 조건은 전기분해, 6.94 W; UV, 6.72 W; 초음파 14.23 W에서 잔류 *E. coli* 수는 1.47 Ln CFU/L를 얻을 수 있는 것으로 예측되었다. 단일 값이 아닌 일정 범위에서 목적하는 잔류 *E. coli* 수를 얻을 수 있는 조건을 구하기 위하여 초음파 전력을 중간 값인 초음파 공정의 전력을 10 W에서에서 'graphical optimization'을 수행한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 B영역이 초음파 10 W에서 전기분해 공정과 UV 공정을 변화시켜 임의로 판정기준으로 선택한 잔류 *E. coli* 수 2 Ln CFU/L를 얻을 수 있는 전기분해와 UV 공정의 전력에 대한 영역이 B로 나타나었다. 전기분해와 시간과 RhB 농도를 바꿀 경우 'Overlay plot'도 변화하며 달라진 잔류 *E. coli* 수의 범위가 나타난다.

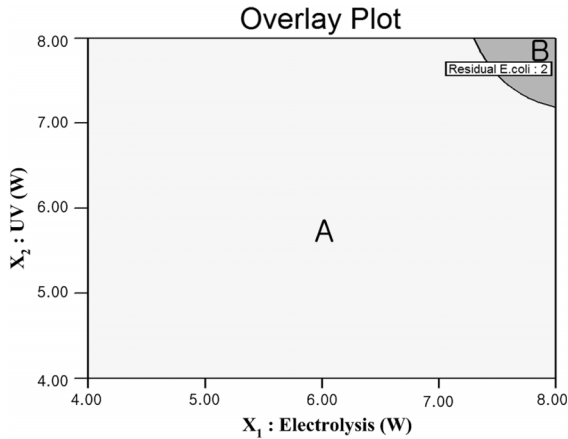


Fig. 8. Overlay plot of plots for graphical optimization.

“numerical optimization”에서 구한 최적 조건인 전기분해 6.94 W, UV 6.72 W, 초음파 14.23 W에서 추가 실험을 실시하여 관측될 반응값의 신뢰구간을 구하기 위하여 재현성 확인 단계인 ‘point prediction’을 실시하여야 하지만 초음파 기기의 특성상 5 W 단위로 전력을 변경하여야하기 때문에 ‘numerical optimization’에서 2번째 조건인 전기분해 7 W, UV 6 W 및 초음파 15 W에서의 조건을 이용하였다. 이 ‘point prediction’ 상에서 95% PI인 Ln 0.86 (95% PI low)~2.23 (95% PI high)범위에 속하면 재현성이 확인된다고 판단된다. 최적 조건에서 실험을 3회 추가 실험한 결과 잔류 *E. coli* 수는 각각 Ln 1.38, Ln 1.60, Ln 2.07으로 나타나 모형의 재현성이 확인되었다.

4. 결론

본 연구는 전기분해+UV+초음파 공정을 이용한 3중 복합 공정의 *E. coli* 소독 성능에 대해 Box-Behnken법에 따라 실험을 행하고 모형을 선정 한 뒤 최적화를 행하여 다음의 결과를 얻었다.

1) *E. coli* 용액의 소독 후 잔류 *E. coli* 수에 관한 통계학적 분석에 의해 도출된 수정 모형 예측식은 2차 다항식으로 표현되었고 수정 모형의 p값이 < 0.0001로 나타나 유의하고 결정계수인 R² 값(수정)도 0.983으로 높게 나타났다. 반응 모형의 잔차 분석결과 정규성, 등분산성을 만족하였고, 모형의 적합성결여 값이 0.4225로 나타나 모형이 적절함을 알 수 있었다.

2) 최적화를 수행한 결과 단일 요인에 의한 주효과도는 전기분해 > UV > 초음파 공정의 순으로 나타났다.

3) ‘Numerical Optimization’을 이용하여 전기분해, UV 및 초음파 공정의 전력을 계량인자의 범위인 ‘in range’로 선택하고 반응변수인 잔류 *E. coli* 수는 ‘minimize’로 선택한 뒤 ‘desirability’ d를 가장 크게 하는 최적 조건을 찾은 결과 d가 1인 값을 39개 얻을 수 있었다. 그 값 중에서 제 1의 값

으로 선택된 조건은 전기분해, 6.94 W; UV, 6.72 W; 초음파 14.23 W에서 잔류 *E. coli* 수는 1.47 Ln CFU/L를 얻을 수 있는 것으로 예측되었다.

KSEE

참고문헌

1. 조민, 김재은, 문성민, 정현미, 윤재용, “복합 소독 공정에서의 시너지 효과에 대한 정량적 해석,” 2004년도 한국 상하수도학회 · 한국물환경학회 공동 추계 학술발표회 논문집, 한국물환경학회, pp. 122~126(2004).
2. 김동석, 박영식, “복합소독 공정을 이용한 *E. coli* 불활성화,” 한국생물공학회지, **25**(1), 33~40(2010).
3. 강구영, “생물학적 처리수 재이용을 위한 전기화학 기술의 적용,” 대한환경공학회지, **30**(4), 453~458(2008).
4. 권순우, 이종대, 신장식, “음용수내 발암물질인 염소 소독부산물의 전기화학적 제거 특성,” 한국유화학회지, **21**(4), 364~369(2004).
5. 김동석, 송승구, 박영식, “*E. coli* 불활성화를 위한 단일 소독 공정의 비교,” 한국생물공학회지, **25**(1), 25~32(2010).
6. Aleboyeh, A., Daneshvar, N. and Kasiri, M. B., “Optimization of C.I. Acid Red 14 azo dye removes by electrocoagulation batch process with response surface methodology,” *Chem. Eng. and Process.*, **47**, 827~832(2008).
7. 박동규, Minitab을 활용한 실험계획법, 기전연구소, 서울, pp. 11~19(2008).
8. 임용빈, 박성현, 안병진, 김영일, 실용적인 실험계획법-Design-Expert 7 & Minitab 활용-, 자유아카데미, 경기도, 344~370(2008).
9. 이승훈, Minitab을 이용한 공학통계 자료분석, 이레테크, 경기도, pp. 216~222(2008).
10. Golikova, E. V., Rogoza, O. M., Shelkunov, D. M. and Chernoberezhskii, Y. A., “Electrosurface properties and aggregation stability of aqueous dispersion of TiO₂ and ZrO₂,” *Colloid J.*, **57**(1), 25~29(1995).
11. 조일형, 박재홍, 김영규, 이홍근, “반응표면분석법을 이용한 염색폐수의 광촉매 산화 처리조건의 최적화,” 수질보전한국물환경학회지, **19**(3), 257~270(2003).
12. 송원용, 장순용, “UV공정을 이용한 NDMA처리 통계학적 최적화 연구,” 수질보전한국물환경학회지, **25**(1), 96~101(2009).
13. 박영식, 정노성, 김동석, “소규모 오수처리를 위한 전기화학적 방법에 의한 대장균 소독에 관한 연구,” 한국환경과학회지, **16**(4), 441~447(2007).
14. 이민규, 정근식, 감상규, “고전압 전기장을 이용한 하수처리장 방류수 중의 대장균 군 소독에 관한 연구,” 한국환경과학회지, **17**(7), 817~826(2008).
15. 조일형, 장순용, 이시진, “Photo-Fenton 산화공정에서 반응 표면분석법을 이용한 축산폐수의 COD 처리조건 최적화 및 예측시 수립,” 대한환경공학회지, **30**(6), 642~652(2008).