

염색 폐수에 함유된 PVA 분해 미생물 선별 및 특성 연구

최광근, 문순식, 신종철, 이상훈, 김상용*, 이진원

광운대학교 화학공학과 생명공학연구소, *한국생산기술연구원

전화 (02) 940-5172, FAX (02) 909-0701

영문 abstract

Fifty microbes were isolated from dyeing wastewater. PVA degrading ability was tested by culturing individual strains or two different strains. When single strain was used, the PVA degrading efficiency was 60% at maximum. In the case of combination of two different strains, efficiency was increased up to 96%. And 80% of PVA was degraded within 3 days, which showed the fastest removal rate compared to previously reported data.

서론

산업폐수 중 염색폐수는 주로 착색공정과 마무리 공정에서 발생하며, 보조화학물질, 계면활성제, PVA(polyvinyl alcohol), EG(ethylene glycol) 및 휘발성 유기용제 등을 포함하고 있다. 2000년말 현재 우리나라에서 발생하는 산업폐수의 양은 406만 m³/일로써 약 20%를 차지하고 있어 처리해야 할 부하량이 매우 큰 편이다⁽¹⁾. PVA는 vinyl alcohol의 중합체로서 직물공업, 제지공업, 플라스틱 산업, 의류산업 및 의학용 고분자에 이르기까지 각 방면에 널리 이용되고 있으며, 최근 화학적으로 더욱 안정한 PVA가 생산, 소비되고 있다. PVA에 대한 연구는 1936년 Nord에 의해 PVA 분해 미생물이 보고된 이후 생물학적 방법을 사용하여 PVA를 제거하고자 하는 연구가 활발해져, 1972년 Suzuki *et al.*은 토양에서 *Pseudomonas* O-3를 분리한 후, PVA를 유일 탄소원으로 사용했을 때 일주일 후 거의 제거되었다고 보고하고 있고⁽²⁾, 1981년 Sakazawa *et al.*은 미생물들의 공생작용에 의해 PVA가 분해된다고 보고하고 있으며⁽³⁾, 1992년 조윤래, 조무환 등에 의해 PVA 분해용 균주를 분리했는데, 분리한 균주는 공생관계를 가질 때에만 PVA를 분해할 수 있다고 보고하고 있으며⁽⁴⁾, 1994년 류재근, 최용진 등에 의해 공생관계를 유지하면서, 고온에서도 PVA 분해에 활성을 가지는 균주를 분리하여 보고하고 있다⁽⁵⁾. 현재까지 분리된 PVA 분해용 균주들 중 단일균주로서 PVA를 분해할 수 있는 능력을 가진 균주도 있으나 대부분 공생관계에 의해 분해되는 것으로 알려져 있으며, PVA를 제거하기 위한 목적으로 국내외에서 분리 보고되고 있는 대다수의 PVA 분해 균주는 온도 30℃ 전후, PVA 중합도는 낮을수록 높은 활성과 PVA의 효율적인 처리를 보이지만 40℃ 이상의 온도에서나 높은 PVA 중합도에서는 미생물 활성의 현저한 저하 및 낮은 처리율을 나타내고 있는 것으로 알려지고 있다. 또한 분리된 PVA 분해용 균주를 사용하여 PVA를 분해하는데 많은 시간을 필요로 하고 있는 것으로 보고되고 있다. 이러한 문제점은 여러 연구자들에 연구되어 40℃ 이상의 고온에서 우수한 활성을 가지는 균주에 대한 연구가 보고되고 있다⁽⁵⁾. 그러나 PVA 분해 기간 단축에 대한 연구보고는 거의 없

는 실정이다.

이에 본 연구에서는 PVA를 빠른 시간 내에 분해하며, 우수한 분해 효율을 보이는 균주를 분리한 후 분리한 균주를 사용하여 PVA 분해능에 대해 조사하였다.

재료 및 방법

1. 실험재료

1.1. 배지 조성 및 사용 PVA

본 연구에 사용된 배지는 고체배지와 액체배지로 구분되며, 그 조성은 T. Suzuki⁽⁶⁾가 사용한 배지를 변형하여 사용하였다. PVA는 D사에서 제조·판매하는 제품과 KANTO에서 판매하는 제품 두 가지를 사용하였으며, 두 제품 모두 중합도는 500이었다.

1.2. PVA 분석

Boric acid 존재 시 PVA가 iodine과 반응하여 나타나는 green color에 근거를 둔 J. H. Finley의 방법에 의거해 용액 중에 존재하는 PVA를 분석하였다⁽⁷⁾.

2. 실험방법

2.1. 균주 분리

채취한 슬러지를 실험실로 옮긴 직후 미생물의 활성을 높이기 위해 폭기를 진행하였다. 또한 PVA를 선택적으로 분해할 수 있는 미생물의 농도를 높이기 위해 PVA와 메탄올을 유일 탄소원으로 하여 반연속 배양을 실시한 후 균주를 분리하였으며, 이 외에 단지 폭기만을 해준 폐수에서도 균주를 분리하였다.

2.2. PVA 표준곡선 작성

J. H. Finley에 의해 제안된 PVA 분석법을 기초로 하여 PVA 표준곡선을 작성하였는데, 먼저 2 ~ 20 ppm의 농도 중 2 ppm 간격으로 시료를 제조한 후, 각각의 시료가 갖는 최대 흡수 파장을 UV spectrophotometer를 사용하여 측정하였다. 측정된 최대 흡수 파장에서 보인 흡광도 값을 사용하여 표준곡선을 작성하였다.

2.3. PVA 분해율 측정

먼저 단일균주만을 사용하여 PVA 분해율을 조사하였고, 단일균주와의 비교를 위해, 그리고 분리균 상호간의 공생관계 활동에 의한 PVA 분해율을 조사하기 위해 분리된 균주들의 조합을 이용하여 PVA 분해 실험을 실시하였다.

결과 및 고찰

1. 균주 분리

반월 공단 및 D사의 폐수에서 50가지의 균주를 분리하여 실험에 사용하고 있으며, 현재 분리된 균주를 사용한 PVA 분해율에 대해 조사중이다. 또한 앞으로 PVA에 대해 우수한 분해능을 가진 균주로 판명되는 균주에 대해 동정을 실시하여 우수한 균주 확보에 일조할 계획이다.

2. PVA 표준 곡선 작성

UV spectrophotometer를 사용하여 측정된 PVA의 최대흡수파장에서의 흡광도 값을 사용하여 작성한 표준 곡선을 그림 1에 보였다. 측정된 최대 흡수 파장은 690 nm이었으며, 이 측정치는 J. H. Finley에 의해 제안되었던 파장과 같은 값을 가진다. 이 표준곡선의 검량을 위해 임의의

여러 농도를 갖는 PVA 용액을 제조하여 검사해 본 결과 $\pm 5\%$ 이내의 값을 가져 신뢰도가 높은 표준 곡선이라 할 수 있다. 다음에 최대 흡수 파장에서 측정된 흡광도 값을 이용하여 PVA 양을 결정할 수 있는 식을 보였다.

$$y = 0.00475x + 0.02746$$

여기서, x 는 PVA 농도(ppm), y 는 흡광도 값, $R = 0.995$ 이다.

3. PVA 분해율 측정

3.1 단일균주를 이용한 PVA 분해율

단일 균주만을 이용하여 PVA 분해율을 시험하였다. 이때 가장 높은 분해율을 보인 균주는 PY1 균주였으며, 60%의 분해율을 보였다. 미생물을 제외한 PVA만을 측정하기 위하여 0.2 μm filter를 사용하여 미생물을 제거하였다. PVA만을 용융시킨 용액은 0.2 μm filter에 의해 PVA의 양이 달라지지 않았다.

3.2 단일균주들의 조합을 통한 PVA 분해율

단일균주만을 사용한 실험과의 비교를 위해 단일 균주들의 조합을 사용하여 PVA 분해 실험을 하였는데, 먼저 두 종의 단일균주들을 조합하여 시험한 결과를 그림 2에 보였다. 분리균은 3일의 전배양 기간을 거친 후 배양된 배지 1%를 실험 배지에 접종한 후 실험을 진행하였다. 전배양 후 PVA 양을 측정해 보았는데, PY1 균주를 배양한 배지에서는 20 ppm이하의 PVA가 함유되어 있었으며, 조합을 이용한 시험에서도 PY1 균주를 조합한 배지에서 탁월한 PVA 분해율을 보였다. 이에 대한 시험 결과를 그림 3에 보였다. 그림 3에서 알 수 있듯이, PY1과 PR1 균주를 사용한 조합은 96.2%의 우수한 PVA 분해율을 보였으며, 다음으로 PY1과 PW1 균주를 사용한 조합에서는 95.6%의 분해율을 보였다. 이로써 PY1 균주는 단일 균주 및 조합에서도 탁월한 PVA 분해율을 보인다고 할 수 있으며, 결과적으로 타연구에서 밝혀진 것처럼 본 연구에서도 단일균주보다는 단일균주들의 조합을 사용하였을 때 더 높은 분해효율을 얻을 수 있었다. 현재 PY1 균주 및 3 가지 다른 균주에 대해서 동정을 실시 중에 있다.

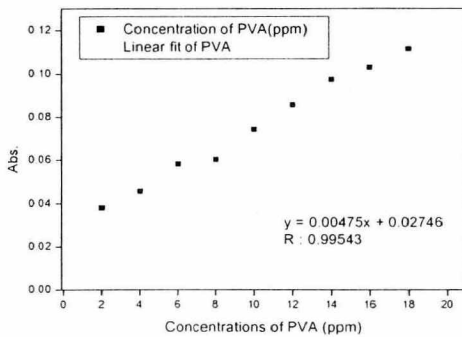


그림 1. PVA 정량 표준 곡선

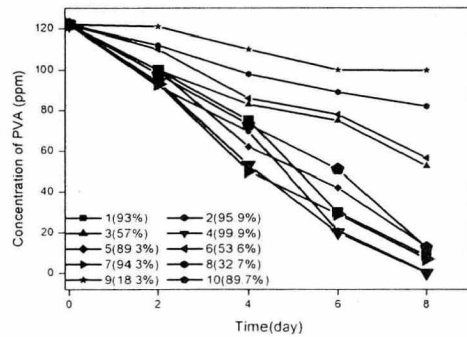


그림 2. 두가지 단일균주들의 조합을 사용한 PVA 분해율

1~10 : 두가지 단일균주들의 조합

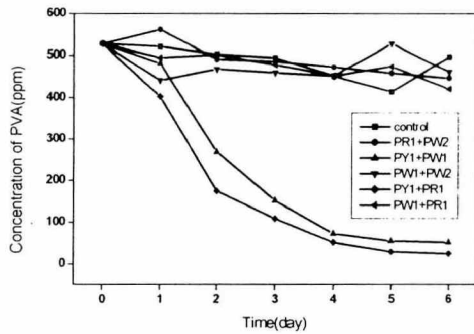


그림 3. 두가지 단일균주들의 조합을 사용한 PVA 분해율

요약

염색폐수 중에 포함된 PVA를 생물학적으로 제거하기 위하여 PVA 분해용 미생물 50종을 분리하였다. 분리된 균주의 PVA 분해효율을 살펴보기 위하여 단일균주만을 이용한 실험과 단일균주들의 조합을 사용하여 실험을 진행하였는데, 단일균주를 사용했을 때는 최대 60%, 조합을 사용했을 때는 최대 96%의 분해율을 얻을 수 있었으며 3일 이내에 80% 이상을 분해하였는데, 이러한 결과는 지금까지 발표된 연구에서 보고된 PVA 분해기간 중 가장 빠른 결과이다.

참고문헌

1. 환경부, 환경백서, 2000.
2. T. Suzuki, Y. Ichihara *et al.*, "Some characteristics of *Pseudomonas* O-3 which utilizes polyvinyl alcohol"(1973), *Agr. Biol. Chem.* **37**, 747~756.
3. C. Skazawa, M. Simao *et al.*, "Symbiotic utilization of polyvinyl alcohol by mixed cultures"(1981), *Appl. Environ. Microbiol.* **41**, 261~267.
4. 정선용, 조운래, 조무환, 김정목, "폴리비닐 알콜 분해균주의 분리 및 특성"(1992), *Kor. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.* **20**, 96~101.
5. 류재근, 최용진, 이철우 등, "두공생 세균에 의한 PVA 분해 최적조건 및 고온성 PVA 분해 변이주 선별에 관한 연구"(1994), *J. KSWQ.* **10**, 112~119.
6. T. Suzuki, "Purification and some properties of polyvinyl alcohol degrading enzyme produced by *Pseudomonas* O-3"(1976), *Agr. Biol. Chem.* **40**, 497~504.
7. J. H. Finley, "Spectrophotometric determination of polyvinyl alcohol in paper coatings"(1961), *Analytical chemistry*, **33**, 1925~1927.