Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers
Vol. 12, No. 1, pp.25~31(2000. 2)

〈硏究論文(學術)〉

분산성 염료의 색도제거를 위한 균주의 분리 및 성장 특성

조무환 · 허만우* · 한명호** · 강건우***

영남대학교 응용화학공학부, *경일대학교 섬유패션학과, **경일대학교 공업화학과, ***(주)리텍

(1999년 11월 26일 접수)

Isolation and Culture Characteristics of Strains for Color Removal of Disperse Dyes

Moo Hwan Cho, Man Woo Huh*, Myung Ho Han, and Gun Woo Kang*****

School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University, Kyungsan, Korea
**Dept. of Textile and Fashion Technology, Kyungil University, Kyungsan, Korea*
***Dept. of Industrial Chemistry, Kyungil University, Kyungsan, Korea*
****Retech Co. Ltd., Kyungil University, Kyungsan, Korea*

(Received November 26, 1999)

Abstract—In order to decolorize disperse dyes by using biological treatment process, a strain which has potential ability to degrade disperse dyes was isolated from natural system. To increase the removal efficiency of decolorization in the aqueous solutions, the optimal condition of decolorization by this strain was investigated, and continuous plant test was also developed. The optimal culture conditions of temperature and pH were found to be 40℃ and 8.5~9, respectively. When yeast extract was mixed with polypeptone at the mixing ratio of 1:1 as a nitrogen source, decolorization efficiency was highest(93%) among the nitrogen sources. The strain to be screened was excellent to adjust to pH, and it seems to be have ability to control pH needed to growth. The optimal culture conditions in concentration of $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ and KH_2PO_4 were 0.1%(w/v) and 0.2%(w/v). The result of continuous plant process using wastewater was as following : COD_{Mn} removal efficiency was over than 50%, and this strain was very excellent in decolorization-efficiency for the wastewater of Taegu dyeing complex.

1. 서 론

유색의 화합물인 염료는 이미 수 천년 전부터 이용되기 시작하여 현재는 섬유, 종이, 플라스틱, 가죽 등의 염색과 유기안료로서 사용될 뿐만 아니라 식품의 착색에도 다량이 사용되고 있다. 합성염료는 섬유산업, 염색공업 및 인쇄공업에 광범위하게 사용이 되고 있으며, 사용되는 염료의 상당량은 산업폐수 중에 함유되어 상수원을 오염시키고 있다[1]. 합성염료는 3,000종 이상이 알려져 있으

며, 많은 발색단으로서 불포화결합 및 물에 대한 용해성을 증가시키기 위하여 친수기를 도입하고 있다[2].

일반적으로 염료가 함유된 폐수의 색도는 악취와 함께 쉽게 감지될 수 있어 불평의 대상이 되기 쉽고, 외관상 미관을 해치고 있으며, 그 조성이 다양하고 화학적으로 매우 안정하며, 자연생태계로 방류시 광선을 차단하여 광합성 생물의 생육을 저해하게 되어 자연 생태계의 순환을 정지시킬 수 있는 심각한 환경오염원 중의 하나이다. 합성염료는 폐수처리 과정에서 쉽게 제거되지 않는 생물학적 난분해성 물질로 알려져 있어 흡착, 산화, 응집 · 침전, 여과 등과 같은 물리 · 화학적인 처리방법이 사용되어 왔다[3~6]. 합성염료의 탈색 및 효율적 제거에 관하여 물리 · 화학적 처리공정에서는 많은 양의 화학 슬럿지가 발생하며, 화학약품에 의한 2차공해가 발생된다는 문제점이 발생하므로, 이러한 단점을 보완하기 위하여 최근 생물학적 처리에 관한 연구가 주목을 받고 있다[7]. 최근 경제적이고 효율적으로 처리할 수 있는 생물학적 처리공정에 관한 연구가 폭넓게 진행되고 있으며, 이를 위해서는 우선 독성물질을 무해화하고 광물화할 수 있는 유용한 미생물 자원을 확보하는 것이 중요하다[8~12].

본 연구에서는 염색폐수의 색도를 제거하기 위하여 염색공업에서 널리 사용되는 분산염료를 시료로 하여 분산염료를 분해 · 자화할 수 있는 균주를 분리하여, 그 성장 특성을 조사하고 색도의 분해능이 우수한 균주를 선정하여 염색폐수처리공정에 적용할 수 있는 균주를 개발하기 위한 기초를 제시하고자 한다.

2. 실 험

2.1 재료

본 실험에 사용한 염료는 분산성 염료인 disperse red 17이며, 그 화학적 구조는 Fig. 1에 나타내었다.

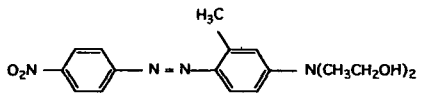

Fig. 1. Molecular structure of disperse red 17.

자연계로부터 분산성 염료를 분해 · 자화하는 균주를 분리하기 위하여 대구염색산업단지 내에 위치한 A회사의 폐수처리장 반송슬러지와 대구염색산업단지관리공단 종합폐수처리장의 방류수가 방류되는 하천의 시료를 사용하였다. 실험에 사용한 미생물의 배지의 조성은 Table 1에 나타내었다. 채취한 시료를 증류수로 희석하고 액체배지에 배양한 후 고체배지에 도말하여 형성된 colony를 다시 액체배양 하였다. 이와 같은 조작을 수회 반복하여 색도 제거율이 가장 우수한 균주를 순수분리하였다. 이때 배양온도는 30℃, pH는 7.0을 유지하였다.

Table 1. Composition of culture medium for disperse dyes

Components	Concentration(g/L)
Peptone	5.0
Yeast extract	5.0
KH_2PO_4	1.0
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0.2
Na_2CO_3	10.0
Dye	0.1

2.2 분석방법

UV-visible spectrophptometer를 사용하여 시험염료의 최대 peak 파장(513nm)을 선정하고 검량선을 작성하여 염료의 농도를 정량하였다. 염료의 분해율은 시료를 채취 후 2,000rpm에서 10분간 원심분리한 후 상등수의 흡광도를 측정하여 정량하였으며, 초기 흡광도와 비교하여 염료의 제거율을 나타내었다. 균체의 성장은 2,000rpm에서 10분간 원심분리하여 증류수로 3회 씻은 후 vortex로 균체를 분산시켜 즉시 흡광도를 측정하여 건조 균체량과의 표준곡선을 작성한 후 이를 이용하여 정량하였다.

2.3 온도 및 pH의 영향

분리된 균주의 최적 성장 및 염료의 분해조건을 조사하기 위하여 실제 폐수와 같은 조건인 pH 10에서 배양온도를 25~45℃ 까지 단계적으로 변화

시켜 염료 분해능을 조사하였다. 최적 pH를 조사하기 위하여 최적 배양온도에서 pH를 7에서 10까지 변화시켜 실험을 행하였다. 이 때 pH 조정은 0.1N H_2SO_4 및 0.1N NaOH를 사용하였다. 이와 함께 균주의 성장에 따른 pH변화도 조사하였다.

2.4 질소원에 따른 영향

균주의 성장과 색도 제거에 필요한 최적의 질소원과 그 영향을 조사하기 위하여 Table 1의 배지에 사용된 peptone 이외에 유·무기 질소원인 yeast extract, urea, casein, ammonium chloride, ammonium sulfate 등을 각각 6g/ℓ 사용하여 분리한 균주의 염료의 제거 특성을 조사하였다. 그 외 다른 배양조건은 상기와 동일한 조건을 유지하였다.

2.5 Mineral에 따른 영향

Mineral이 균주의 성장과 색도 제거에 미치는 영향을 조사하기 위하여 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$(0~0.1%) 및 KH_2PO_4를 사용하여 mineral의 농도 변화에 따른 균주의 성장 및 염료 제거 특성을 조사하였다.

2.6 Bench scale plant test

실험 결과를 실제 공정에 적용하기 위하여 연속식 plant test를 수행하였다. 실험에 사용한 장치의 공정도는 Fig. 2에 도시하였다. 주된 처리 공정은 미생물 처리 공정인 폭기조(4ℓ)와 슬럿지의 분리를 위한 침전조로 구분되어져 있다. 폭기조 내의 온도조절은 heater에 의해 자동으로 조절되며, 산소공급 및 교반은 aeration에 의하여 이루어지도록 설계하였다. 연속식 plant test에서는 대구염색산업단지관리공단 종합폐수처리장에 유입되는 원폐수를 사용하였는데, 원폐수의 BOD는 약 1,200~1,400mg/ℓ이며, COD_{Mn}는 약 750~850mg/ℓ이고 색도는 800도 정도이다. 폭기조의 수온은 37℃, DO농도는 1.5~2.5mg/ℓ를 유지하였다. 또한 유입 원폐수에 영양염은 첨가하지 않았다.

3. 결과 및 고찰

3.1 균주의 성장 및 색도 제거 특성

균주의 순수분리 결과 염료 disperse red-17을

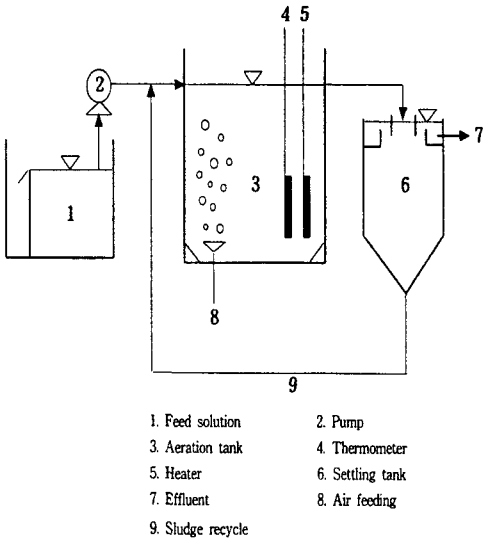

Fig. 2. Shematic diagram of bench scale plant.

분해하는 균주를 얻어 이 균주를 DK1으로 명명하였다. 이 균주의 최적 성장조건을 구하기 위하여 배양온도를 25~45℃로 변화시키면서 온도에 따른 균주의 성장과 염료의 탈색율을 조사하여 Fig. 3에 나타내었다. 분리한 균주는 비교적 낮은 온도인 25℃와 30℃에서는 균주의 성장 및 염료의 탈색율이 저조하였으며, 40℃에서 성장 및 탈색율이 가장 우수하였는데, 이 때 색도 제거율은 82%의 높은 제거율을 나타내었다.

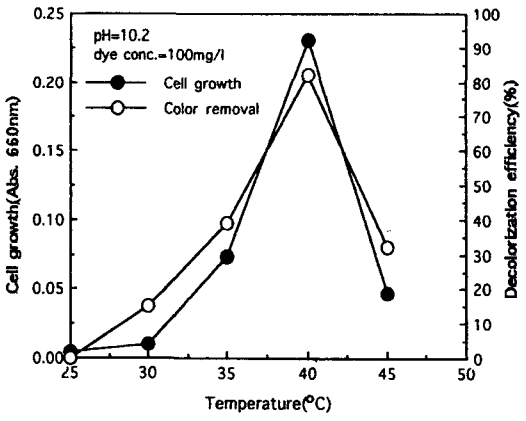

Fig. 3. Cell growth and color removal with water temperature.

분리된 균주의 최적 pH를 조사하기 위하여 원수의 pH를 7.2~10.2로 변화시키면서 균주의 성장률을 조사하였다. Fig. 4는 균주를 24시간 배양하면서 배양시간에 따른 균주의 성장률을 나타낸 것이다.

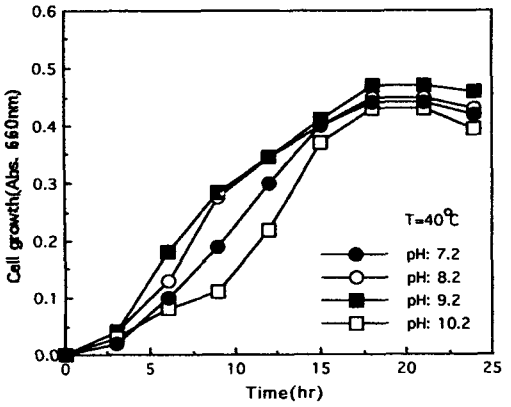

Fig. 4. Cell growth rate on various initial pH with cell culture time.

전반적으로 원수의 pH변화에 관계없이 양호한 성장을 나타내었으며, 이들 원수 중 중성인 pH 7.2에서 가장 우수한 성장률을 나타내었다. 대구염색산업단지관리공단의 종합폐수처리장에 유입되는 원폐수의 pH 10.2에서도 양호한 균주의 성장을 나타내었다. 원수의 다양한 pH조건에서 균주의 배양시 배양시간에 따른 pH의 변화를 조사하여 Fig. 5에 나타내었다.

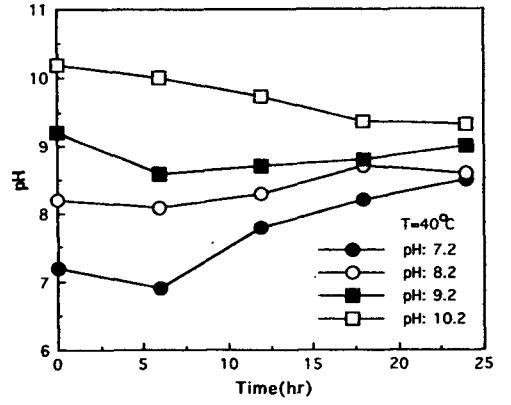

Fig. 5. Changes of pH on various initial pH with cell culture time.

Fig. 5에 나타난 바와 같이 원수의 pH는 7.2~10.2 범위이나 배양시간 24시간 후 pH는 8.5~9.2 범위로 변화되었다. 이러한 결과를 볼 때 실험에 사용된 균주는 pH에 대한 적응력이 우수하고, 균주의 성장에 필요한 수중의 pH를 조절하는 능력이 있는 것으로 판단된다. Fig. 4와 5의 결과를 종합해 볼 때 실험 범위내의 모든 pH조건에서 균주의 성장이 우수하였으며, 본 실험에서 균주의 성장에 가장 적합한 pH는 8.5~9의 범위로 조사되었다.

3.2 질소원 및 미량무기성분의 영향

색도 제거를 위한 균주의 성장조건에서 질소원의 영향을 조사하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Effect of nitrogen sources on the decolorization of strains(culture conditions : nitrogen source 6g/L, dye conc. 0.1g/L, water temp. 40℃, initial pH 10.2, shaking 180rpm, culture time 24hr)

Nitrogen sources	Cell growth (abs. 660nm)	Decolorization efficiencies(%)
Yeast extract +Polypeptone	0.222	93
Yeast extract	0.175	87
Peptone	0.132	78
Urea	0.116	60
Polypeptone	0.081	46
Casein	0.004	5
NH_4Cl	0.009	4
$(NH_4)_2SO_4$	0.004	2

본 실험에 사용된 유·무기 질소원은 peptone, yeast extract, urea, casein, ammonium chloride, ammonium sulfate 등이다. 질소원으로서 polypeptone과 yeast extract를 1 : 1의 비율로 혼합하여 사용하였을 경우, 균주의 배양시간 24시간 후 균주의 성장률 및 탈색율이 가장 우수하였으며, 이 때의 탈색율은 93%로 매우 높게 나타났다. 질

소원으로서 yeast extract와 peptone을 단독으로 사용하였을 경우도 비교적 우수한 균주의 성장 및 탈색율을 나타내었으며, 이 때의 탈색율은 각각 87%, 78%이었다. 그 외의 질소원으로서 urea 및 polypeptone도 다소 높은 색도 제거율을 나타내었으며, casein, NH_4Cl 및 $(NH_4)_2SO_4$는 질소원으로는 적합하지 않음을 알 수 있다. 균주의 성장 및 세포합성에 필수적인 미량무기원소인 마그네슘(Mg)의 농도가 균주의 성장 및 원수중의 색도 제거에 미치는 영향을 조사하기 위하여 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$의 농도를 변화시키면서 균주의 성장률과 탈색율을 조사하여 Fig. 6에 나타내었다.

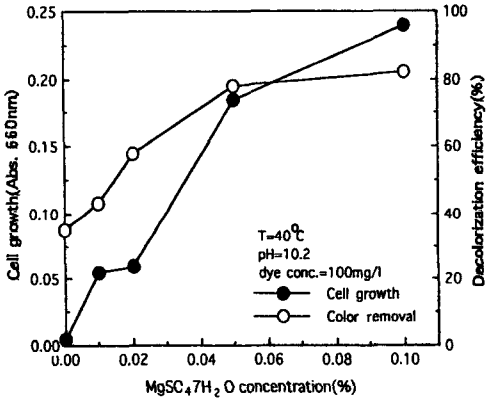

Fig. 6. Cell growth and color removal with $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ concentration.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$의 농도가 0.05~0.1%(w/v)인 범위에서 미생물의 성장 및 색도 제거율이 우수하였으며, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$를 0.1% 주입한 경우 색도 제거율은 96%로서 실험 농도범위에서 가장 우수하였다. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$를 0.1%(w/v)이상 주입한 경우 원수 중에서 다른 성분과 반응하여 침전물이 형성되었으며, 배양시 균주의 성장률이 급격히 감소되는 현상을 나타내었다. 미생물 성장시 비교적 많은 양이 요구되는 영양성분으로서 칼륨(K)과 인(P)의 농도가 균주의 성장 및 원수중의 색도 제거에 미치는 영향을 조사하기 위하여 KH_2PO_4의 주입농도를 변화시킬 때 균주의 성장률과 탈색율을 조사하여 Fig. 7에 나타내었다.

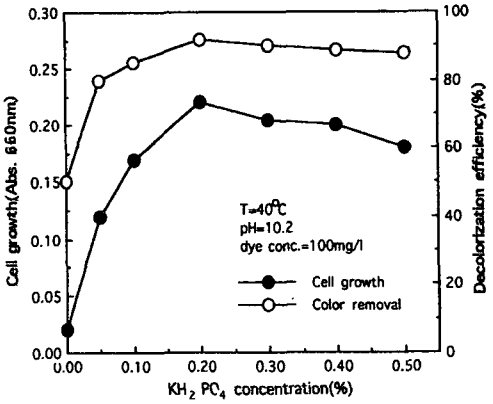

Fig. 7. Cell growth and color removal with KH_2PO_4 concentration.

저농도 범위에서 KH_2PO_4의 주입농도가 증가함에 따라 균주의 성장률 및 색도의 제거는 급격히 증가하였으며, KH_2PO_4의 주입농도 0.2%(w/v)에서 미생물의 성장과 탈색율은 최대가 되었다. 따라서 KH_2PO_4의 최적농도는 0.2%(w/v)이며, 이 때의 색도 제거율은 92%이었다.

3.3 연속배양에 의한 실제 폐수의 처리

지금까지의 결과를 바탕으로 하여 본 연구에서 선별한 균주를 이용하여 대구비산염색공업공단 폐수처리장에 유입되는 원폐수를 사용하여 원수 중에 함유된 오염성분 및 색도 제거를 위한 실험을 수행하였다. 원폐수의 BOD는 약 1,200~1,400mg/ℓ이며, COD_{Mn}는 약 750~850mg/ℓ이고 색도는 800도 정도이다. 폭기조의 수온은 37℃, DO농도는 1.5~2.5mg/ℓ가 유지되도록 실험하였으며 유입 원폐수에 별도의 영양염은 첨가하지 않았다. Table 3은 대구비산염색공업공단 폐수처리장에 유입되는 혼합염색가공폐수를 연속식 활성슬러지 공정으로 처리할 경우 COD_{Mn}의 제거율을 나타낸 것이다.

Table 3에서 보는 바와 같이 연속배양 후 초기에 COD_{Mn} 제거율이 급격히 증가하여 24시간 경과 후에 유입 COD_{Mn} 농도의 50%가 제거되었으며, 연속배양시간이 지속되어도 COD_{Mn} 농도의 제거율은 거의 변화가 없었다. 여기에서 COD_{Mn} 농도의 제거효율이 더 이상 증가하지 않는 것은 원폐수 중에 함유된 고형성분과 생물학적 난분해성

Table 3. COD_{Mn} removal rate for dye-processing wastewater treated by activated sludge process

Items / Time(day)	Influent COD_{Mn} (mg/ℓ)	Effluent COD_{Mn} (mg/ℓ)	COD_{Mn} removal rate(%)
0	784	728	7
1	784	392	50
2	712	350	50
3	712	356	50
4	712	352	51
5	726	368	49
6	726	376	48
7	726	392	46

물질이 다량 함유되어 있기 때문으로 사료되며, 이러한 염색가공폐수를 완벽하게 처리하기 위해서는 물리 · 화학적 처리공정이 병행되어야 할 것으로 판단된다. 연속식 활성오니 처리시 정상상태에서 염색가공폐수 및 처리수의 색도를 조사 비교하여 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

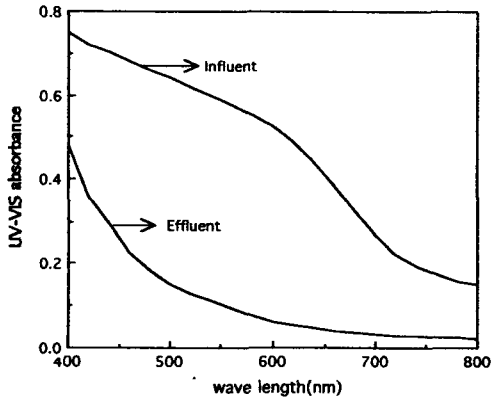

Fig. 8. UV-VIS spectrum for treated dye-processing wastewater.

Fig. 8은 400~800nm 파장의 범위에서 UV-VIS spectrophotometer로 시료수의 흡광도를 측정한 결과인데, 전반적으로 원폐수와 처리수와의 흡광도의 차이가 큼을 알 수 있다. 이것은 육안(짙은 검정색→옅은 황색)으로도 식별이 가능할 정도로 매우 색도 제거능이 우수하였는데, 본 실험에서 분리 배양된 균주가 순수 염료 뿐만 아니라 실제 공정에서 배출되는 종합염색폐수 중의 색도제거에도 효과가 뛰어남을 알 수 있다.

4. 결 론

생물학적 처리공정에 의하여 염색폐수의 색도를 효과적으로 제거하기 위한 목적으로 염색공업에서 널리 사용되는 분산염료를 시료로 하여 분산염료를 분해 · 자화할 수 있는 균주를 분리하여, 그 성장 특성 및 색도의 분해능을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다. 분리된 균주의 최적 성장 온도 및 pH는 각각 40℃ 및 pH 8.5~9이었으며, 최적 질소원은 yeast extract와 polypeptone을 1 : 1의 비율로 혼합하였을 경우로서 균주의 성장률 및 탈색률이 가장 우수하였으며, 이 때의 탈색율은 93% 이었다. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$와 KH_2PO_4의 최적 투입농도는 각각 0.1%(w/v), 0.2%(w/v)로 나타났다. 선별된 균주는 pH에 대한 적응력이 우수하고, 균주의 성장에 필요한 수용액중의 pH를 조절하는 능력이 있는 것으로 판단된다. 원폐수를 사용한 연속식 plant test 결과 COD_{Mn}을 50% 이상 제거할 수 있었으며, 분리된 균주가 실제의 혼합염색폐수의 색도제거에도 효과가 우수함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. 김정목, 한명호, 임학상, *대한상하수도학회지*, **12**(4), 78-85(1998)
2. 宗宮 功, "*オゾン利用水處理技術*", 公害對策技術同友會, 89(1989)
3. Saunders F. M., Gould J. P. and Southerland C. R., *Water Research*, **17**(10), 1407-1419 (1983)
4. 한명호, 허만우, 김정목, 이진식, 임학상, *한국염색가공학회지*, **9**(6), 26-32(1997)
5. 김삼수, 허만우, 한명호, 윤종호, 조환, 김동권, *한국염색가공학회지*, **8**(1), 43-55(1996)
6. K. A. Groff and B. R. Kim, *J. WPCF*, **61**(6), 872(1989)

TAPPI, **63**, 103(1980).
8. P. Ollikka, V. M. Alhonmäki, T. Leppänen, T. Glumoff, and I. Suominen, *Appl.. Environ.. Microbiol.*, **59**, 4010(1993).
9. M. Chivukula, and V. Rengnathan, *Appl.. Environ.. Microbiol..*, **61**, 4374(1995).
10. C. Cropps, J. A. Bumpus, and S. D. Aust, *Appl.. Environ.. Microbiol..*, **56**, 1114(1990).
11. M. Chivukula, J. T. Spadaro and V. Rengnathan, *Biochemistry*, **34**, 7765(1995).
12. F. Rafii, and C.E. Cerniglia, *Appl.. Environ.. Microbiol.*, **59**, 1731(1993).