

〈研究論文(學術)〉

백색부후균을 이용한 분산염료용액의 색 제거

이현욱 · 손동찬 · 임동준

영남대학교 응용화학공학부
(1999년 12월 10일 접수)

Color Removal from Disperse Dye Solution Using White Rot Fungi

Hyun Wuk Lee, Dong Chan Son, and Dong Joon Lim

School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea
(Received December 10, 1999)

Abstract—Batch culture system and continuous culture systems were used to investigate the removal of disperse dye using white rot fungi. White rot fungi used in the study were *Coriolus hirsutus* IFO 4917, *Lenzites betulina* IFO 6266, *Coriolus versicolor* IFO 30340 and *Phanerochaete chrysosporium* IFO 31249.

The results of the batch culture experiment showed that white rot fungi used in this study had excellent dye removal abilities. *Phanerochaete chrysosporium* IFO 31249 was especially effective on the removal of disperse dyes.

And continuous treatment of disperse red 60 was studied under two type of reactor using *Phanerochaete chrysosporium* IFO 31249. The removal efficiency of disperse red 60 for immobilized *Phanerochaete chrysosporium* IFO 31249 in continuous reactor with vertical matrix was increased 1.3 fold in 1.4 hr^{-1} dilution rate when compared with continuous reactor without vertical matrix.

1. 서 론

염료는 염색산업 초기에 주로 천연염료를 사용하였으나, 현재는 인공화학염료로 대체되었고, 유기합성화학이 발전하면서 염료화학도 비약적인 발전을 하여 현재는 매우 다양한 화학적 구조를 가진 많은 염료들이 개발되어 있다. 이들 화학염료는 섬유에 착색된 후에는 화학적인 접촉이나 물리적

인 손상에 의해 변색되지 않아야 하므로 매우 안정된 화학구조식을 가지고 있다. 따라서 염색공정에서 염착처리 후 남은 미염착 염료는 제거하기 매우 까다로운 오염원이다.

생물학적 염료분해에 대한 연구는 Ogawa 등의¹⁻³⁾ *Pseudomonas pseudomalli* 13NA에 의한 azo계 염료의 생분해에 연구, Liu 등의⁴⁾ algae인 *Chlorella pyrenoidosa*, *Chlorella vulgaris*와

*Oscillatoria tenuis*에 의한 azo계 염료의 생분해에 대한 연구, 배 등의⁵⁾ Fungus Deco 11에 의한 반응성 염료의 생분해에 대한 연구가 있으며, Brown 등은⁶⁻⁹⁾ bacteria에 의한 azo계 염료 생분해에 대한 반응기작에 대한 연구보고에서 azo reductase가 azo 결합을 해체하여 azo계 염료가 분해된다고 제시하였다. 상기의 연구에 이용된 미생물들 외에 염료분해능을 가진 대표적인 미생물의 하나로 white rot fungi가 있다. 1985년 Platt 등은¹⁰⁾ lignin분해 fungi를 이용한 polymeric dye poly-blue의 색도제거에 대한 연구결과를 발표했으며, 또 Ohmomo 등은¹¹⁻¹⁴⁾ white rot fungi인 *Coriolus versicolor* Ps4a를 이용한 melanoidin의 색도제거 및 생분해에 대한 일련의 연구결과를 발표했다. 또 1990년 Cripps 등은¹⁵⁾ 영양소의 제한 조건하에서 lignin분해 system에 의해 염료의 분해가 일어난다고 했다. 이러한 연구보고에서 알 수 있듯이 white rot fungi를 이용한 연구들은 주로 이들 white rot fungi가 생산하는 염료분해 효소들의 생화학적 기작에 대한 연구가 많으며 대부분이 수용성 염료를 대상으로 하였다.

본 연구에서는 난분해성인 anthraquinone계를 포함한 분산염료들에 대한 색도를 제거하기 위해 white rot fungi를 이용하여 회분식과 연속식으로 반응을 수행하여 염료 제거효율을 조사하여 보았다.

2. 실험

2.1 사용균주

본 연구에 사용한 미생물은 4종류의 white rot fungi로써 *Coriolus hirsutus* IFO 4917, *Lenzites betulina* IFO 6266, *Coriolus versicolor* IFO 30340, 그리고 *Phanerochaete chrysosporium* IFO 31249이며, 일본 오사카 발효연구소(Institute for fermentation, Osaka)에서 분양 받은 것을 사용하였다.

2.2 사용배지

본 실험에 사용한 배지는 증류수 1L에 대하여 glucose 2.0%, peptone 0.3%, yeast extract 0.2%, K_2HPO_4 0.1%와 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.05%의 조성으로 하였다.

2.3 사용염료

본 실험에 사용한 염료는 모두 분산염료이며 anthraquinone계 disperse red 60, quinoline계 disperse yellow 64, triaryl methane계 염료인 disperse blue 87이었다. 이들 염료중에서 주된 실험 대상은 disperse red 60 이었다.

2.4 분석방법

염료제거 대한 분석은 염료의 각 농도별 표준용액을 제조하고, 표준용액 1ml에 n-butyl alcohol 4ml를 첨가하여 혼합한 후 염료가 완전히 n-butyl alcohol에 용해되게 기다린 다음, 상등부의 n-butyl alcohol을 채취하여 가시광선 영역(380nm - 780nm)에서 흡광도를 조사하였다³⁾. 이 흡광곡선에서 나타난 염료의 특성파장을 찾아 그 파장에서의 각 농도별 흡광도를 측정하여 농도와 흡광도에 대한 표준곡선을 만들고 이를 염료 농도를 정량하는데 이용하였다. 그리고 채취한 시료의 염료 제거에 대한 분석도 표준용액의 흡광도를 측정하는 것과 같은 방법으로 실시하였다.

2.5 실험방법

평판배지(potato dextrose agar 배지)에서 96시간 배양한 균류를 액체배지에 1 백금이 접종하여 다시 48시간 진탕배양한 것을 회분식 실험의 접종용 균주로 사용하였으며, 72시간 배양한 것을 연속식 염료제거실험의 접종용 균주로 사용하였다. 회분식 처리에서는 fungi 1 pellet을 접종하였고 연속식 염료제거실험에서는 상기 배양액을 반응기 내의 working volume에 대해서 10%(v/v)가 되게 접종하였다.

각각의 균주의 염료제거효율을 조사하기 위한 회분식 염료제거실험은 250ml 용량의 Erlenmeyer flask를 이용하여 shaking incubator(Vision, KMC-8480SF)에서 실시하였다. 이 때 배양액의 부피는 50ml로 하였으며, 배양액의 초기 pH는 6.4이었으며, 배양 온도는 30°C로 하였고, 반응시간은 120시간으로 하였으며, shaking incubator의 진동 회전수는 200rpm으로 하였다.

연속식 염료제거실험은 10 L fermentor(Marubishi MD-500, Japan)를 사용하였으며, 접종한

후 처음 72시간 동안은 회분식으로 배양한 다음, 멸균된 염료용액을 fermentor에 공급하면서 연속식으로 운전하였다. 연속식 염료제거실험에서 반응기에 공급하는 염료용액의 농도는 50ppm으로 하였다. 염료용액은 멸균 후 microtubing pump를 사용하여 fermentor내부로 유입되게 하였고 유출수는 수준튜브(level tube)를 이용하여 microtubing pump로 유출시켰다. 유입유량을 조절하여 원하는 dilution rate가 되도록 하였다. 연속식 운전은 dilution rate가 작은 값부터 시작하였으며, 정한 dilution rate에서 염료제거효율이 일정한 값(정상상태)에 도달하면, dilution rate를 증가시켰다. 염료제거효율이 급격히 떨어지는 높은 dilution rate에서 연속 실험을 중단하였다. 이 때 유입 염료용액의 pH는 6.4로 조절하였고 fermentor 내부의 반응온도는 30°C로 조절하였고, 교반기(impeller)에 의해 교반을 실시하였다.

연속식 염료제거실험에서 사용한 균주는 *Phanerochaete chrysosporium* IFO 31249이며, 처리방법은 현탁처리와 수직형 담체를 이용한 미생물 고정화 방법을 사용하였다. 고정화 방법을 사용하지 않은 연속반응 system의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 고정화를 위한 미생물 담체로는 현수담체(HBC ring)를 사용하였는데, 현수담체는 부유성과 탄성이 우수하고 내부식성이면서 하진성을 띠어 유기오염물을 쉽게 부착시킬 수 있는 폴리염화비닐리덴(polyvinylidene chloride)으로 제조된 것으로 그 형태는 8~9 가닥의 폴리염화비닐리덴 실로 구성된 loop가 알루미늄체를 심으로 반경 방향 외부에 조밀하게 붙어있는 ring 형태로 되어 있으며 그 사양을 Table 1.에 나타내었다. Fermentor 내부에 현수담체의 설치는 피복이 입혀진 굵은 동선으로 원통 형태의 틀을 만들고 여기에 약 15cm 길이의 현수담체를 8개 고정시켜 구성하였다. Fermentor 내부에 현수담체를 설치한 연속반응 system의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 질소원에 따른 각 균류의 염료제거효율 조사

배지 조성중 질소원에 따른 염료제거효율을 보기 위해 배지조성 중에서 질소원으로 사용된 yeast

Table 1. Characteristics of vertical matrix

Specification	Substance or Value
Material	Polyvinylidene chloride
Unit weight	40 (g/m)
Diameter of yarn	90.9 (μ m)
Diameter of vertical matrix	30 (mm)
Specific surface area	0.656 (m^2/m)

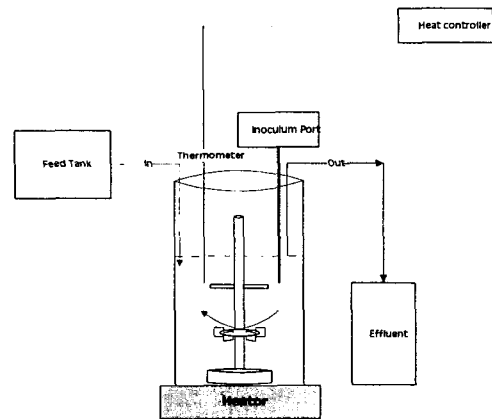


Fig. 1. Schematic diagram of continuous dye treatment system using 10 L fermentor without vertical matrix.

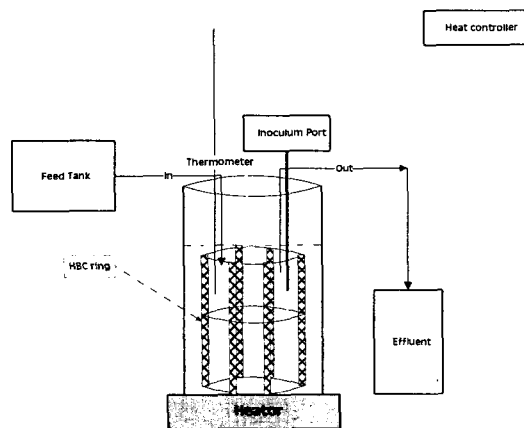


Fig. 2. Schematic diagram of continuous dye treatment system using 10 L fermentor with vertical matrix.

extract와 peptone 및 몇 가지 유기·무기 질소원에 따른 분산염료 disperse red 60의 제거효율을 조사하고 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 보는 바와 같이 실험에 사용한 질소원은 모두 10가지 종류였으며, 이 중 8종류는 혼합질소원으로써 yeast extract와 각기 다른 유기 및 무기질소원을 4:6의 비율로 사용하였으며, 나머지 2 종류는 무기질소원만을 사용하였다. 질소원의 함량은 배지용액에 대해 0.5%(w/v)로 하였으며, 질소원 이외의 다른 성분은 모두 동일하게 하였다. Table 2에서 보는 바와 같이 실험에 사용한 질소원 중에서 염료제거효율이 가장 우수하게 나타난 질소원은 각 fungi에 따라서 다르게 나타났다. *Coriolus hirsutus* IFO 4917과 *Phanerochaete chrysosporium* IFO 31249은 yeast extract+peptone을 질소원으로 사용하였을 때 disperse red-60을 각각 94.5%와 96.7% 제거하였는데 이것은 다른 질소원을 사용하였을 때 보다 우수한 결과였다.

Lenzites betulina IFO 6266과 *Coriolus versicolor* IFO 30340은 yeast extract+poly-

peptone을 사용하였을 때 disperse red 60의 제거효율이 각각 91.4%와 92.2%로서 다른 질소원을 사용하였을 때와 비교하여 우수한 결과를 보여주었다. 이외에 좋은 결과를 보여준 질소원으로는 yeast extract+malt extract가 각 fungi에서 83.5%에서 88.5%까지의 범위에서 염료 제거효율을 보였다.

한편 Table 2에서 보면 무기 질소원을 사용하였을 때의 염료제거효율이 유기 질소원을 사용하였을 때의 염료제거효율보다 저조하였다. 무기 질소원을 yeast extract와 혼합하여 사용한 경우중에서 우수한 것으로 판단되는 질소원은 NaNO₃와 NH₄NO₃로써 yeast extract와 NaNO₃를 질소원으로 사용하였을 때 disperse red 60에 대한 제거율을 보면 *Coriolus hirsutus* IFO 4917은 82.5%, *Lenzites betulina* IFO 6266은 88.3%, *Coriolus versicolor* IFO 30340은 78.5%, *Phanerochaete chrysosporium* IFO 31249는 88.0% 로 나타났다. 그리고 yeast extract와 NH₄NO₃를 질소원으로 사용하였을 때 disperse red 60에 대한 제거율은 *Coriolus hirsutus* IFO 4917은 83.4%, *Lenzites*

Table 2. Effect of nitrogen source on disperse red 60 removal efficiency of various white rot fungi

Strain Nitrogen Source	Dye Removal Efficiency (%)			
	<i>Coriolus hirsutus</i> IFO 4917	<i>Lenzites betulina</i> IFO 6266	<i>Coriolus versicolor</i> IFO 30340	<i>Phanerochaete chrysosporium</i> IFO 31249
Yeast extract+Peptone	94.5	90.2	91.6	96.7
Yeast extract+Polypeptone	93.8	91.4	92.2	96.4
Yeast extract+Malt extract	84.2	84.4	88.5	83.5
Yeast extract+Urea	28.5	20.4	31.6	32.5
Yeast extract+(NH ₄) ₂ SO ₄	27.4	30.5	32.4	50.4
Yeast extract+NH ₄ Cl	7.4	65.2	50.4	93.2
Yeast extract+NaNO ₃	82.5	88.3	78.5	88.0
Yeast extract+NH ₄ NO ₃	83.4	66.6	80.4	84.5
Urea	11.4	15.4	17.2	15.3
(NH ₄) ₂ SO ₄	20.4	25.3	30.1	32.1

betulina IFO 6266은 66.6%, *Coriolus versicolor* IFO 30340은 80.4% 그리고 *Phanerochaete chrysosporium* IFO 31249는 84.5%였다. NH_4Cl 을 yeast extract와 혼합하여 질소원으로 사용한 경우 disperse red 60에 대한 제거효율은 *Coriolus hirsutus* IFO 4917에서 7.4%로 극히 저조하였고 *Lenzites betulina* IFO 6266과 *Coriolus versicolor* IFO 30340에서는 65.2%와 50.4%로 좋지 않았으나, *Phanerochaete chrysosporium* IFO 31249에서 93.2%로 매우 우수하였다.

Urea와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 는 yeast extract와 혼합하여 사용한 경우와 단독으로 사용한 경우 두 가지 모두 저조한 염료제거효율을 보였는데, yeast extract와 혼합하여 사용한 경우 염료제거효율이 각 fungi에 따라서 약 20%에서 50%정도였고, 단독으로 사용한 경우는 염료제거효율이 각 fungi에 따라서 약 11%에서 32%로 가장 저조한 결과를 나타내었다.

3.2 온도에 따른 각 균류의 염료제거효율 조사

각각의 온도에 대하여 fungi의 염료제거효율에 대해 조사하였다. 온도범위를 20°C에서 40°C까지 5°C 간격으로 설정하여 회분식으로 실험한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보면 *Coriolus hirsutus* IFO 4917과 *Phanerochaete chrysosporium* IFO 31249는 30°C에서 가장 우수한 염료제거효율을 보였으며, 염료제거효율이 각각 94.5%였다. 반면 *Lenzites betulina* IFO 6266, *Coriolus versicolor* IFO 30340은 25°C에서 가장 우수한 염료제거효율을 보였는데 각각 93.4%와 88.2%였다. 각각의 fungi에서 가장 우수한 제거효율을 보여준 온도와 두 번째의 제거효율을 보여준 온도에서의 염료제거효율 차이는 아주 근소하였다. 즉 이론적인 염료제거효율 100%를 기준으로 하여 단순하게 비교할 때 *Coriolus hirsutus* IFO 4917과, *Phanerochaete chrysosporium* IFO 31249는 30°C와 25°C에서 염료제거효율의 차이가 각각 3.1%와 3.3%였고, *Lenzites betulina* IFO 6266, *Coriolus versicolor* IFO 30340은 25°C와 30°C에서의 염료제거효율의 차이가 2.0%와 1.7%였다. 각 fungi에서 세 번째의 염료제거효율을 보여준 온도는 네 fungi 모두 20°C였는데 염료제거효율은 79.4%에서

86.2%까지의 범위에 있었다. 또 실험에 적용한 온도에서 가장 염료제거효율이 저조한 온도는 40°C였는데 네 fungi모두 염료제거효율이 60%를 넘지 않았다. 이 결과로 보아 연구에 이용한 fungi들은 25°C에서 30°C사이의 온도 범위에서 염료제거에 대해 최고의 활성을 보여주었으며, 20°C정도의 비교적 낮은 온도에서도 염료제거에 양호한 활성을 보였으나 35°C이상의 온도에서는 염료제거 활성이 떨어졌는데 이는 온도가 35°C 이상 올라감으로 인해 염료제거에 관련된 효소들이 denature 되어 효소로서의 활성을 잃어버린 것에 기인한 것으로 생각되어진다.

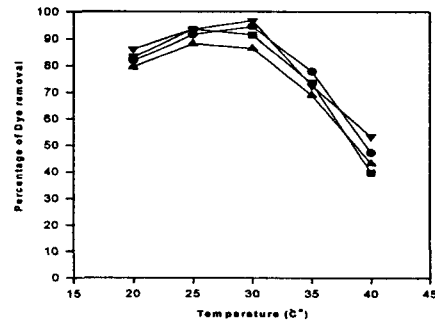


Fig. 3. Effect of temperature on dye removal efficiency of various white rot fungi.

- : *Coriolus hirsutus* IFO 4917
- : *Lenzites betulina* IFO 6266
- ▲ : *Coriolus versicolor* IFO 30340
- ▼ : *Phanerochaete chrysosporium* IFO 31249

3.3 각 균류에 대한 초기 pH에 의한 영향조사

각각의 균류에 대해서 초기 pH가 disperse red 60을 제거하는데 미치는 영향을 조사하였다. 초기 pH를 각각 초기 pH 4, 5, 6 그리고 7로 하였을 때의 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이 실험은 우선 각각의 초기 pH에서 먼저 염료를 혼합하지 않고 72시간 처리한 후 멸균된 염료를 50ppm 되게 첨가하여 12시간 반응시키면서 염료의 제거효율을 조사하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 각 균류는 초기 pH 5에서 가장 우수한 제거효율을 보였다. 초기 pH 5에서의 반응종료시의 염료 제거효율은 *Coriolus*

hirsutus IFO 4917이 39.8%, *Lenzites betulina* IFO 6266이 78.6% *Coriolus versicolor* IFO 30340은 45.9% 그리고 *Phanerochaete chrysosporium* IFO 31249에서는 79.2%였다. 가장 우수한 제거효율을 보여준 초기 pH는 네 균류 모두 pH 5였으나, 각 균류에 따라서 두 번째의 제거효율을 보여준 초기 pH는 다소 다르게 나타났다. *Coriolus hirsutus* IFO 4917의 경우는 초기 pH 4에서 36.7%로 두 번째의 염료제거효율을 보여주었고, 초기 pH 6에서는 21.5%로 세 번째의 제거효율을 보여주었다. *Lenzites betulina* IFO 6266의 경우에는 초기 pH 6에서 76.3%로 두 번째의 효율을 보여주었고, 세 번째의 효율을 보여준 초기 pH 4에서 54.2%의 제거효율을 보였고, 초기 pH 5와 비교하면 24.4%의 차이가 나타났다. *Coriolus versicolor* IFO 30340은 초기 pH 6에서 30.6%로 두 번째의 좋은 효율을 보여주었고, 다른 균류의 경우 초기 pH 7에서 가장 효율이 저조했는데 이 균류에서는 초기 pH 7에서 30.3%로 세 번째의 효율을 보여 주었다. 초기 pH 6과 초기 pH 7에서의 제거효율이 거의 비슷하였고 이것은 다른 균류와 비교할 때 다소 특이한 결과였다. *Phanerochaete chrysosporium* IFO 31249도 초기 pH 6에서 71.1%로 두 번째의 제거효율을 보였고, 세 번째의 효율을 보여준 초기 pH는 4이고 제거효율은 62.5%였다.

Fig. 4에서 보면 *Lenzites betulina* IFO 6266, *Phanerochaete chrysosporium* IFO 31249의 가장 좋은 제거효율은 80%에 이르며, 최저의 염료제거효율은 약 50%정도로 나타났는데 비해 *Coriolus hirsutus* IFO 4917과 *Coriolus versicolor* IFO 30340의 최고 염료제거효율이 50%를 넘지 못하였다. 이들 균류는 염료제거효율로 볼 때 두 개의 그룹으로 나누어짐을 볼 수 있으며, 또한 앞서 다른 실험 결과와 비교하여 볼 때 염료 제거효율이 전반적으로 낮게 나타난 것으로 보였다. 이는 이번 실험은 염료와 균주가 실제로 반응한 시간이 12시간이며 다른 실험(Fig. 3과 Fig. 5에서 Fig. 11까지)들은 처리초기부터 종료까지 계속 염료와 균주가 반응한 실험이므로 차이가 나는 것이다.

3.4 각 균류의 염료별 제거효율 조사

세 종류의 염료에 대한 각 균류별 염료제거효

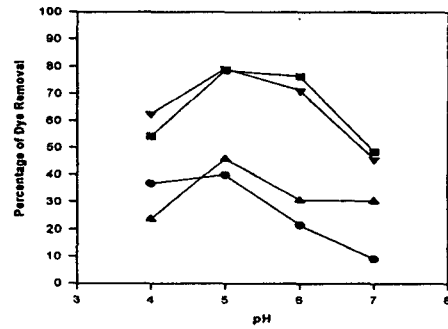


Fig. 4. Effect of initial pH on disperse red 60 removal efficiency of various white rot fungi.

- : *Coriolus hirsutus* IFO 4917
- : *Lenzites betulina* IFO 6266
- ▲ : *Coriolus versicolor* IFO 30340
- ▼ : *Phanerochaete chrysosporium* IFO 31249

율을 조사하였다. 사용한 염료는 anthraquinone계 disperse red 60, quinolin계 disperse yellow 64와 triaryl methane계 disperse blue 87이었다.

Coriolus hirsutus IFO 4917를 이용하여 각 염료에 대한 시간별 염료제거효율을 조사한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 120시간 처리 후 disperse red 60은 98.6%가 제거되었고, disperse blue 87은 62.6%, disperse yellow 64는 16.4%가 제거되었다. Disperse yellow 64는 처리 시작 후 72시간까지는 염료제거효율이 10%가 되지 않았으나 그 이후에 염료제거효율이 상승하였으므로 이는 다른 염료에 비교해서 더 많은 적용시간이 필요했다고 판단된다. 또 처리 120시간까지 지속적으로 염료제거가 이루어지고 있었으므로 처리시간이 계속되었다면 더 많은 염료가 제거되리라 판단된다.

Lenzites betulina IFO 6266을 이용하여 각 염료에 대한 제거효율을 조사한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 보면 disperse red 60은 초기부터 꾸준히 제거됨을 볼 수 있는데 세 가지 염료 중 가장 잘 제거되었고 처리 120시간 후 98%가 제거되었다. Disperse yellow 64는 처리 48시간까지 13.7%의 저조한 제거효율을 보이다가 처리 48

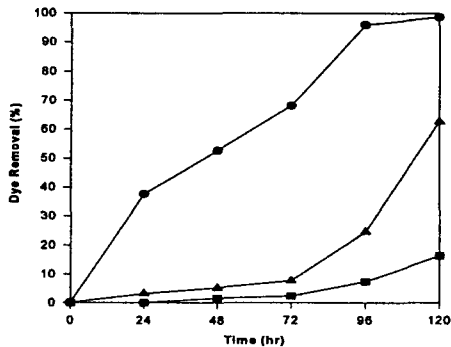


Fig. 5. Time course behaviour of dye removal efficiency using *Coriolus hirsutus* IFO 4917.

- : disperse red 60
- ▲ : disperse blue 87
- : disperse yellow 64

시간부터 72시간 사이에 급격히 제거되었으며 처리 72시간에서 제거효율이 77.5%였고 처리 120시간 후 95.7%가 제거되었다. *Coriolus hirsutus* IFO 4917과 마찬가지로 이 균류도 disperse yellow 64에 적응하는 시간이 다른 두 염료보다 더 필요하였다. Disperse blue 87은 처리 24시간까지 4.3%의 저조한 제거효율을 보이다가 이후 꾸준히 제거효율이 증가하여 처리 120시간 후 95.4%가 제거되었다.

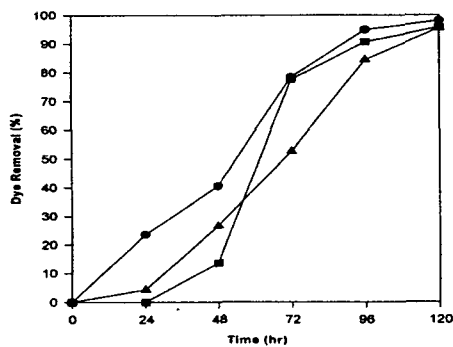


Fig. 6. Time course behaviour of dye removal efficiency using *Lenites betulina* IFO 6266.

- : disperse red 60
- ▲ : disperse blue 87
- : disperse yellow 64

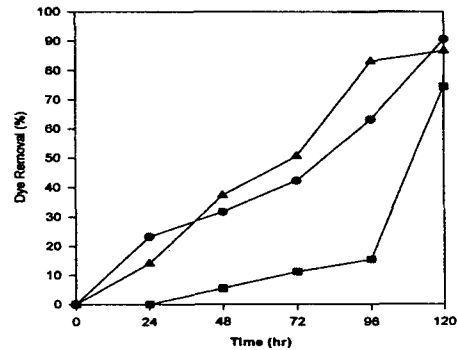


Fig. 7. Time course behaviour of dye removal efficiency using *Coriolus versicolor* IFO 30340.

- : disperse red 60
- ▲ : disperse blue 87
- : disperse yellow 64

Coriolus versicolor IFO 30340를 이용하여 각 염료의 제거효율을 조사하여 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보면 disperse red 60이 90.5%로 가장 잘 제거되었다. Disperse yellow 64는 처리시작 후 96시간까지 제거가 활발히 이루어지지 않아 15.4%만 제거되었으나 96시간에서 120시간 사이에 염료제거가 많이 이루어졌으며 최종 제거효율은 74.5%였다. 이 경우도 역시 염료에 적응하는 시간이 다른 염료에 비교해서 더 많이 필요했고, 처리시간이 연장될 경우 더 나은 염료제거효율을 보였을 것이라고 판단된다. Disperse blue 87은 처리 초기부터 꾸준히 제거되었지만 처리 120시간 후 최종제거효율은 86.6%였다.

Phanerochaete chrysosporium IFO 31249를 이용하여 각 염료의 제거효율을 조사하여 본 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 보면 세 종류의 염료가 모두 96% 이상 제거되었다. 처리시간에 따른 염료제거효율을 보면 disperse red 60은 24시간 처리 후 제거효율이 15.5%였는데 48시간 처리 후 제거효율이 88.4%로 이 시간동안 가장 많이 제거되었고, 120시간 처리 후 최종제거효율은 99.6%이었다. Disperse yellow 64는 24시간 처리 후 제거효율이 5.0%로 저조하였으나 48시간 처리 후 36.2%가 제거되었고, 72시간 처리 후 86%가 제거되었으며 120시간 처리 후 최종제거효율은 97.6%

이었다. 이 균류 역시 다른 균류와 같은 disperse yellow 64는 다른 염료보다 적응하는데 많은 시간이 필요하였다. Disperse blue 87은 24시간 처리 후 70%가 제거되었고, 이후 완만하게 제거되어 최종 제거효율은 96.6%이었다.

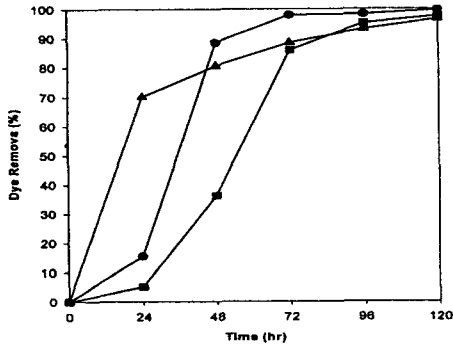


Fig. 8. Time course behaviour of dye removal efficiency using *Phanerochaete chrysosporium* IFO 31249.

- : disperse red 60
- ▲ : disperse blue 87
- : disperse yellow 64

Disperse red 60에 대한 균류 네 종류의 시간에 따른 염료제거효율을 Fig. 9에 나타내었다. Fig 9에서 보는 바와 같이 disperse red 60에 대해서 네 종류의 균류 모두 좋은 염료제거효율을 보여주었다. 이중 가장 좋은 염료제거능을 보인 균류는 *Phanerochaete chrysosporium* IFO 31249로써 48시간 처리 후 염료제거효율이 88.4%로 다른 균류의 제거효율 보다 1.7~2.8배 더 우수하였다. 120시간 처리 후 최종 염료제거효율은 네 종류의 균류 중 *Phanerochaete chrysosporium* IFO 31249의 염료제거효율이 99.6%로 가장 우수하였고, *Coriolus versicolor* IFO 30340의 염료제거효율이 90.5%로 가장 낮았으며, 나머지 두 균류는 98% 이상의 염료제거효율을 보여주었다.

Disperse yellow 64에 대한 균류 네 종류의 시간에 따른 염료제거효율을 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10에서 보는 바와 같이 균류 네 종류 모두 24시간 처리 후 10% 이하의 염료제거효율을 보여주었으며, *Coriolus hirsutus* IFO 4917과 *Coriolus*

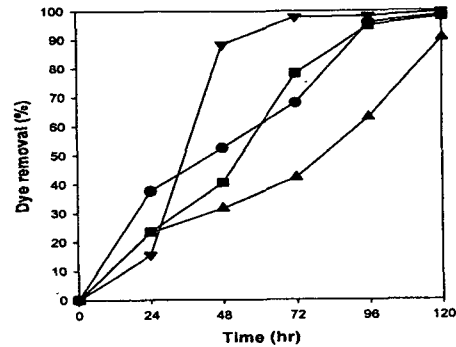


Fig. 9. Time course behaviour of disperse red 60 removal efficiency using various white rot fungi.

- : *Coriolus hirsutus* IFO 4917
- : *Lenzites betulina* IFO 6266
- ▲ : *Coriolus versicolor* IFO 30340
- ▼ : *Phanerochaete chrysosporium* IFO 31249

versicolor IFO 30340은 96시간 처리 후 염료제거효율이 20% 이하의 염료제거효율을 보여주었다. 이 결과로 보아 실험에 사용한 분산염료중 disperse yellow 64는 이들 네 종류의 균류 모두에게 가장 제거가 힘든 염료이며, 균류들이 다른 염료들보다 이 염료에 적응하는 시간이 더 많이 필요함을 알 수 있었다. 가장 우수한 염료제거효율을 보여준 균류는 *Phanerochaete chrysosporium* IFO 31249였는데, 72시간 처리 후 염료제거효율이 86.0%였는데 다른 균류와 비교하여 보면 *Coriolus hirsutus* IFO 4917과 *Coriolus versicolor* IFO 30340보다 각각 7.8배, 37배 우수하였고 *Lenzites betulina* IFO 6266보다 1.1배정도 우수한 결과를 보였다. 120시간 처리 후 최종 염료제거효율은 *Phanerochaete chrysosporium* IFO 31249의 염료제거효율이 97.6%로 가장 우수하였으며, *Coriolus hirsutus* IFO 4917의 염료제거효율이 16.4%로 가장 저조하였다.

Disperse blue 87에 대한 균류 네 종류의 시간에 따른 염료제거효율을 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11에서 보는 바와 같이 *Phanerochaete chrysosporium* IFO 31249의 염료제거효율이 가장 우수하였다. *Phanerochaete chrysosporium* IFO

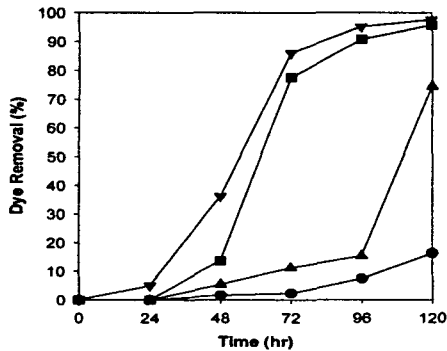


Fig. 10. Time course behaviour of disperse yellow 64 removal efficiency using various white rot fungi.

- : *Coriolus hirsutus* IFO 4917
- : *Lenzites betulina* IFO 6266
- ▲ : *Coriolus versicolor* IFO 30340
- ▼ : *Phanerochaete chrysosporium* IFO 31249

31249는 disperse blue 87을 처리 24시간만에 70.1% 제거하였는데 다른 균류 보다 월등히 우수한 제거효율을 보여주었으며, 120시간 처리 후 최종 염료제거효율도 96.6%로 가장 우수하였다. 가장 저조한 염료제거효율을 보여준 균류는 *Coriolus hirsutus* IFO 4917이었는데 120시간 처리 후 염료 제거효율이 62.6%이었다. *Coriolus hirsutus* IFO 4917은 처리 72시간까지 염료제거효율이 7.7%로 매우 저조하였다가 이후 제거효율이 상승하였음을 볼 수 있는데 염료처리를 120시간 이상 진행하였다면 더 높은 제거효율을 보여주었을 것이라고 판단된다.

이상의 결과에서 네 종류의 균류중 *Phanerochaete chrysosporium* IFO 31249가 다른 균류와 비교하여 볼 때 세 종류의 염료에 대해 가장 우수한 염료제거능을 보여주었다. 따라서 연속식 염료 처리실험의 균주로 *Phanerochaete chrysosporium* IFO 31249를 선택하였다.

3.5 *Phanerochaete chrysosporium* IFO 31249를 이용한 disperse red-60의 연속제거

Erlenmeyer flask를 이용하여 회분식으로 각 균류의 시간에 따른 염료제거효율을 조사한 결과 실험

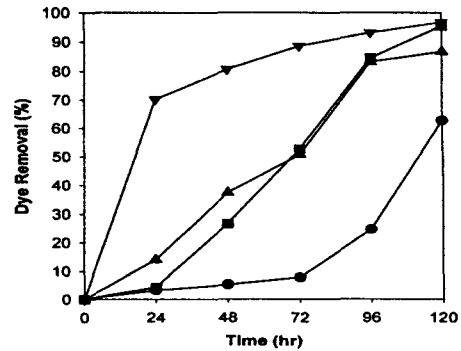


Fig. 11. Time course behaviour of disperse blue 87 removal efficiency using various white rot fungi

- : *Coriolus hirsutus* IFO 4917
- : *Lenzites betulina* IFO 6266
- ▲ : *Coriolus versicolor* IFO 30340
- ▼ : *Phanerochaete chrysosporium* IFO 31249

함에 사용한 네 종류의 균류 중에서 *Phanerochaete chrysosporium* IFO 31249가 가장 우수한 염료제거효율을 보였다. 따라서 연속식 실험에서는 *Phanerochaete chrysosporium* IFO 31249를 사용하여 disperse red 60 염료를 연속식으로 제거하는 실험을 하였다. 연속식 염료제거실험은 fermentor에 담체를 사용하지 않고 균류를 현탁배양하여 염료를 제거하는 방법과 fermentor에 현수담체를 설치하여 균류를 고정화시켜 염료를 제거하는 방법으로 실험하였다.

Fermentor에 현수담체를 사용하지 않고 연속식으로 염료제거실험을 하여 시간별 염료제거효율과 유입수 및 유출수의 pH를 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 12에서 보면 연속식 반응초기에서 12시간까지는 염료제거효율이 지속적으로 떨어진 것같이 보이는데 이것은 염료를 첨가하지 않은 배양액을 사용하여 회분식으로 72시간동안 배양한 후 연속식으로 염료용액을 공급하였기 때문에 발생하는 물리적 현상으로, 반응초기에 염료용액이 fermentor에 있는 배양액에 투입되면서 fermentor 내부의 염료농도가 점차 높아지게 되나, 이 때 fermentor에 배양된 균류는 유입되는 염료에 적응하는 기간으로 염료제거가 제대로 이루어지지 않

있기 때문에 유출수의 염료농도가 점점 높아지게 되어 결과적으로 염료제거효율이 낮아지는 것으로 나타난 것이다. 그러나 반응 후 12시간이 지나면서 균류가 염료에 적응하여 제거를 시작하고 이에 따라 유출수의 염료농도도 점차적으로 낮아지는 것을 볼 수 있다. 연속식 반응초기에는 dilution rate를 낮게 설정하였고, 설정한 dilution rate에서 염료제거효율이 일정하게 나타나면 다시 dilution rate를 올리는 방법으로 실험을 진행하였다. Fig. 12에서 보면 염료제거효율이 높아졌다가 다시 낮아지는 것이 반복되는 것을 볼 수 있는데 이것은 하나의 dilution rate에서 염료제거효율이 일정하게 나타나면 dilution rate를 더 높게 조절하였기 때문에 그 때의 충격으로 염료제거효율이 잠시 감소하여 나타난 현상이다. Fig. 12에서 연속식 처리 시간과 dilution rate에 따른 염료제거효율을 보면 연속식 처리 12시간부터 40시간까지 dilution rate가 0.26 hr^{-1} 였는데 이 때 염료제거효율의 변화는 연속식으로 12시간 처리 후 72.8%에서 시간에 따라 증가하다가 연속식 처리 33시간에 염료제거효율은 95.2%가 되었고 이후 40시간까지 염료제거효율이 $\pm 1\%$ 범위안에서 약 95%를 유지되었다. 연속식 처리 40시간이 지난 후 dilution rate를 0.40 hr^{-1} 로 조절하였고 염료제거효율은 잠시 낮아졌다가 다시 높아져 연속식 처리 54시간 후 88.4%였고 이후 연속식 처리 58시간까지 약 89.9%를 유지하였다. 연속식 처리 58시간부터 74시간까지 dilution rate는 0.64 hr^{-1} 이었고 염료제거효율은 89.3% 이었다. 연속식 처리 74시간부터 94시간까지는 dilution rate가 0.80 hr^{-1} 이었고 염료제거효율은 88.9% 이었다. 연속식 처리 94시간부터 110시간까지 dilution rate는 0.89 hr^{-1} 이었고 염료제거효율은 87.5% 이었다. 연속식 처리 110시간부터 126시간까지는 dilution rate는 1.06 hr^{-1} 이었고 염료제거효율은 85.4% 이었다. 연속식 처리 126시간부터 138시간까지 dilution rate는 1.24 hr^{-1} 이었고 염료제거효율은 83.3% 이었다. 연속식 처리 138시간부터 151시간까지는 dilution rate는 1.38 hr^{-1} 이었고 염료제거효율은 78.1% 이었다.

Fermentor에 현수담체를 설치하고 연속식으로 염료제거실험을 하여 시간별 염료제거효율과 유입수 및 유출수의 pH를 Fig. 13에 나타내었다. 이

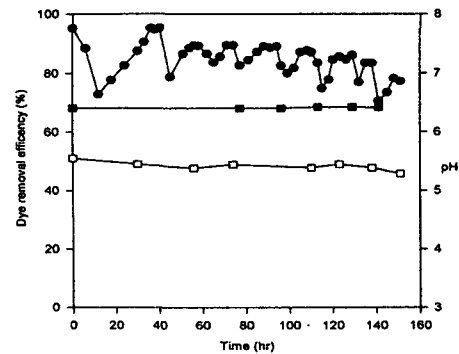


Fig. 12. Variations of dye removal efficiency and pH values in continuous treatment system using 10 L fermentor without vertical matrix.

- : dye removal efficiency
- : pH of influent
- : pH of effluent

실험에서도 반응초기에 염료제거효율이 연속식 처리 6시간까지 낮아지는 현상이 나타나는 것을 볼 수 있었다. Fig. 13에서 연속식 처리시간과 dilution rate에 따른 염료제거효율을 보면 연속식 처리 6시간부터 12시간까지 dilution rate는 0.08 hr^{-1} 이었는데 염료제거효율은 연속식 처리 9시간부터 12시간까지 97.6%를 유지하였다. 연속식 처리 12시간부터 dilution rate를 0.22 hr^{-1} 로 조정하였고 27시간부터 30시간까지 염료제거효율이 98.8%에서 99.8%로 안정되었다. 30시간부터 39시간까지 dilution rate는 0.40 hr^{-1} 로 조정하였고 염료제거효율은 95.7%에서 안정되었다. 연속식 처리 39시간부터 48시간까지는 dilution rate를 0.80 hr^{-1} 로 조정하였고 염료제거효율은 96.6% 이었다. 연속식 처리 48시간부터 57시간까지 dilution rate를 0.97 hr^{-1} 로 조정하였고 염료제거효율은 약 97.0%에서 안정되었다. 연속식 처리 57시간부터 66시간까지는 dilution rate가 1.47 hr^{-1} 이었고 염료제거효율은 96.4% 이었다. 연속식 처리 66시간부터 78시간까지 dilution rate가 1.83 hr^{-1} 이었고 염료제거효율은 90.1%~91.2% 범위였다. 연속식 처리 78시간부터 90시간까지는 dilution rate는 2.05 hr^{-1} 이었고 염료제거효율은 83.2%~82.3% 범위였다.

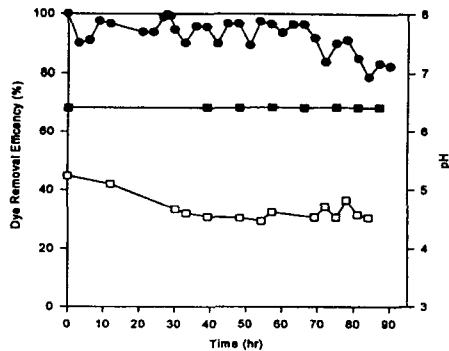


Fig. 13. Variations of dye removal efficiency and pH values in by continuous treatment system using 10 L fermentor with vertical matrix.

- : dye removal efficiency
- : pH of influent
- : pH of effluent

Fig. 12와 Fig. 13에서 연속식 염료제거효율 data를 비교해보면 담체를 설치하지 않은 Fig. 12의 실험이 담체를 설치한 Fig. 13의 실험보다 정해진 dilution rate에서 안정된 제거효율을 얻을 때까지 걸린 시간이 더 많이 소요되었음을 볼 수 있었다. 이것은 담체를 설치하지 않았을 때보다 담체를 설치하였을 때 염료에 적응하는 시간이 더 짧고 또 dilution rate를 증가시킬 때의 충격에도 더 잘 적응할 수 있다는 것을 의미하며 이는 담체를 설치한 연속식 처리실험에서 더 많은 균체량을 유지할 수 있었기 때문이라고 판단된다.

또 Fig. 12와 Fig. 13의 유입수와 처리수의 pH를 비교하여 보면, 유입수의 pH는 공히 6.40~6.41 범위였는데, 처리수의 pH는 담체를 설치하지 않은 연속식 실험에서 pH 5.28~5.55 범위에서 나타났고 담체를 설치한 연속식 실험에서 pH 4.53~5.24 범위에서 나타났다. 이것은 담체를 사용한 연속식 염료제거실험의 염료제거효율이 더 우수하고 균체량이 많은 것과 연관이 있다고 판단된다.

담체를 설치하지 않은 연속식 염료제거실험과 담체를 설치한 연속식 염료제거실험의 dilution rate에 따른 염료제거효율의 변화를 Fig. 14에 나타내었다. Fig. 14에서 보면 연속식 염료제거실험에서 현수담체를 사용한 실험이 현수담체를 사용

하지 않은 실험보다 염료제거효율이 훨씬 높게 나타났다. 담체를 설치한 연속식 염료제거실험의 염료제거효율을 보면 dilution rate가 0.20h^{-1} 부터 1.50h^{-1} 까지 95%이상의 염료제거효율을 보였고 1.83h^{-1} 에서도 90%이상의 염료제거효율을 보였다. 반면에 담체를 설치하지 않은 연속식 염료제거실험에서는 dilution rate가 0.26h^{-1} 에서 95%이상의 제거효율을 보여주었으나 dilution rate가 0.40h^{-1} 부터 0.80h^{-1} 까지는 약 90%의 염료제거효율을 보여주었고 dilution rate가 1.38h^{-1} 에서는 염료제거효율이 78%로 떨어졌다.

Phanerochaete chrysosporium IFO 31249를 사용하여 분산염료인 disperse-red 60을 연속식으로 처리한 결과 우수한 염료제거효율을 보여주었는데, 이 결과와 회분식 실험에서 3 종류의 분산염료에 대해 염료제거효율이 우수한 점을 고려할 때 분산염료를 주로 사용하는 염색업체에서 배출되는 염색폐수는 이 백색부후균을 활용하여 처리할 수 있으리라 생각된다.

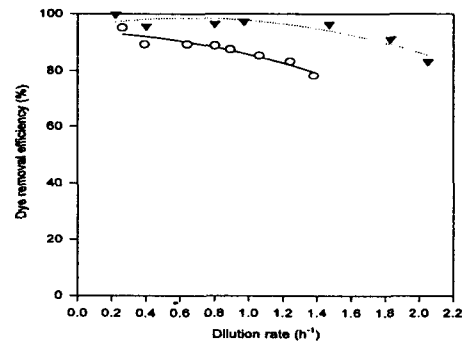


Fig. 14. Variations of dye removal efficiency according to dilution rate.

- : Reactor without vertical matrix
- ▼ : Reactor with vertical matrix

4. 결 론

네 종류의 white rot fungi를 사용하여 회분식 및 연속식 처리 방법으로 세 종류의 분산염료에 대한 염료제거 실험을 실시한 결과는 다음과 같다.

1. 질소원에 대한 조사에서 *Coriolus hirsutus* IFO 4917과 *Phanerochaete chrysosporium*

IFO 31249는 yeast extract+peptone에서 disperse red 60의 제거효율이 94.5%와 96.7%로 우수한 질소원이었고, *Lenzites betulina* IFO 6266과 *Coriolus versicolor* IFO 30340은 yeast extract+polypeptone에서 disperse red 60의 제거효율이 91.4%와 92.6%로 우수한 질소원이었다.

2. 온도와 초기 pH에 대한 조사에서 최적 온도는 *Coriolus hirsutus* IFO 4917과 *Phanerochaete chrysosporium* IFO 31249는 30℃에서 *Lenzites betulina* IFO 6266과 *Coriolus versicolor* IFO 30340은 25℃에서 가장 우수한 염료 제거효율을 보여 주었다. 최적 초기 pH는 네 종류의 균류 모두 초기 pH 5에서 가장 우수한 염료제거효율을 보였다.
3. 세 염료 disperse red 60, disperse yellow 64와 disperse blue 87에 대한 회분식 염료제거 실험에서 *Coriolus hirsutus* IFO 4917, *Lenzites betulina* IFO 6266, *Coriolus versicolor* IFO 30340과 *Phanerochaete chrysosporium* IFO 31249는 다소의 차이는 있으나 우수한 염료제거효율을 보여 주었다.
4. *Phanerochaete chrysosporium* IFO 31249가 처리시간 120시간에서 세 종류 염료 모두 96% 이상 제거하였는데 이는 염료에 관계없이 다른 균류에 비해 탁월한 염료제거능을 보인 것이다.
5. *Phanerochaete chrysosporium* IFO 31249를 사용한 연속식 염료처리 실험에서 담체를 사용하지 않았을 때의 염료제거효율은 dilution rate 0.26h^{-1} 에서 95%이상의 제거효율을 보여 주었고 dilution rate $0.40\text{h}^{-1} \sim 0.80\text{h}^{-1}$ 범위에서 약 90%의 제거효율을 보여주었으나 0.89h^{-1} 이상의 dilution rate에서 88% 이하로 떨어졌다. 반면에 담체를 사용한 실험의 염료 제거효율은 dilution rate가 $0.20\text{h}^{-1} \sim 1.50\text{h}^{-1}$ 의 범위에서 제거효율이 95%이상이었고 1.83h^{-1} 의 dilution rate에서도 제거효율이 90%이상이었다. 또 dilution rate가 1.38h^{-1} 일 때 염료제거효율을 비교하여 보면 담체를 사용한 실험은 96.9%였고, 담체를 사용하지 않은 실험은 78.1%였는데 담체를 사용한 실험

이 담체를 사용하지 않은 실험보다 염료제거효율이 약 1.3배 우수하였다. 즉 담체를 사용한 연속식 염료제거 실험이 담체를 사용하지 않았을 때보다 더 우수한 결과를 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지원사업인 영남대학교 지역협력연구센터의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. C. Yatome, T. Ogawa, D. Koga and E. Idaka, *J. Soc. Dyers Colour*, **97**, 166(1981).
2. T. Ogawa, C. Yatome and E. Idaka, *J. Soc. Dyers Colour*, **97**, 435(1981).
3. T. Ogawa, C. Yatome, E. Idaka and H. Kamiya, *J. Soc. Dyers Colour*, **102**, 12(1986).
4. J. Liu and H. Liu, *Environ. Pollu.*, **75**, 273(1982).
5. G. C. Phae, *J. of KSEE.*, **15**, 517(1993).
6. D. Brown, *Chemosphere*, **12**, 397(1983).
7. D. Brown, *Chemosphere*, **12**, 404(1983).
8. U. Pagga and D. Brown, *Chemosphere*, **15**, 479(1986).
9. D. Brown and B. Hamburger, *Chemosphere*, **16**, 1539(1987).
10. W. M. Platt, Y. Hader and H. Chet, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **21**, 394(1985).
11. S. Ohmomo, I. Aoshima, Y. Tozawa, N. Sakurada and K. Ueda, *Agric. Biol. Chem.*, **49**(7), 2047(1985).
12. S. Ohmomo, N. Itoh, Y. Watanabe, Y. Kaneko, Y. Tozawa and K. Ueda, *Agric. Biol. Chem.*, **49**(9), 2551(1985).
13. S. Ohmomo, I. Aoshima, Y. Tozawa and K. Ueda, *Agric. Biol. Chem.*, **49**(9), 2765(1985).
14. S. Ohmomo, Y. Kawko, S. Sirianuntapiboon, P. Somchai and P. Atthasam Punna, *Agric. Biol. Chem.*, **51**(12), 3339(1987).
15. C. Cripps, A. B. John and D. A. Steven, *Appl. Environ. Microbiol.*, **56**, 1114(1990).