

## Peat가 충전된 고정층 생물반응기에서 온도 및 투입농도가 휘발성 유기화합물의 분해에 미치는 영향

윤인길·박창호

경희대학교 환경응용화학부, 경희대학교 산학협력기술연구원  
(접수 : 2001. 4. 30., 게재승인 : 2001. 5. 26.)

## Effects of Temperature and Incoming Concentrations on the Removal of Volatile Organic Compounds in a Biofilter Packed with Peat

In-Kil Yoon and Chang-Ho Park\*

Department of Chemical Engineering and Industrial Liaison Research Institute, Kyung Hee University, Yongin-si, Kyunggi-do 449-701, Korea

(Received : 2001. 4. 30., Accepted : 2001. 5. 26.)

Biofiltration of volatile organic compounds (VOCs) was performed for 80 days in a biofilter packed with peat. The empty bed residence time was 3.2 min. for a gas mixture of isoprene, dimethyl sulfide, chloroform, benzene, trichloroethylene, toluene, *m*-xylene, *o*-xylene and styrene. After 34 days of acclimatization the removal efficiency for a 83 g/m<sup>3</sup> gas input was 93% at 25°C and 73% at 45°C, respectively. The maximum cell density at 25°C was 1.12×10<sup>8</sup> cells/g. Removal efficiencies of *m*-xylene and toluene (91%) were better than that of benzene (86%). The first quarter of the packed column removed 60% of the incoming VOCs.

**Key Words** : biofiltration, peat, VOCs, removal efficiency

### 서론

휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compound, VOC)은 인쇄, 플라스틱, 냉매공장, 전자 및 페인트 제조공장과 같은 산업공정에서 널리 사용되고 있다(1). 그러나 많은 양의 휘발성 유기화합물이 대기, 토양 및 지하수 등으로 유출되어 환경오염을 야기하는 것으로 보고되고 있다(2). 대부분의 휘발성 유기화합물은 발암성을 지니고 있는 유해한 물질이다. 특히, 벤젠과 클로르포름, trichloroethylene (TCE), isoprene 등은 매우 낮은 농도에 노출되어도 암을 유발하는 것으로 알려져 있다. 또한, 클로르포름, 톨루엔, 자일렌 등은 접촉이나 호흡에 의한 노출로 중추신경계의 장애, 간과 신장 등에 독성을 나타내는 것으로 알려져 있다(1,3).

최근까지 휘발성 유기화합물과 악취를 제거하기 위하여 사용된 소각 (incineration), 오존처리 (ozonation), 연소 (combustion), 활성탄, 세정법 및 흡착법 등 물리 및 화학적 방법들은 2차 오염을 유발하며 또한 오염물질을 완벽하게 제거하기보다는

대상 물질을 단순히 한 phase에서 다른 phase로 이동시키는 것에 불과하다. 반면에 생물여과법은 미생물에 의한 분해작용으로 휘발성 유기화합물의 최종 분해산물이 H<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub> 이기 때문에 부산물에 의한 독성이 나타나지 않는다.

생물여과 공정의 기본개념은 오염된 가스를 반응기에 유입하여 고정된 충전물에 형성된 미생물층을 통과시켜 오염물질들을 제거하는 것이다(4,5). 충전물로 사용되는 매체들로 peat, 퇴비, wood chips, soil 등이 있다. 초기에는 생물여과법이 주로 H<sub>2</sub>S나 NH<sub>3</sub>와 같은 무기물이나 악취를 제거하는데 사용되었다. 최근에는 생물여과법의 적용범위가 휘발성 유기화합물의 감소나 제거로 확대되었고 폭넓은 대상물질의 혼합체를 생물여과법을 사용하여 성공적으로 제거하고 있다 (6-8).

미생물에 의한 휘발성 유기오염물의 분해는 반응기내의 수분함량, 온도, pH, 대상기질에 대한 생물의 접근성, 오염물의 종류와 부하량 등 많은 환경요인의 영향을 받는다. 따라서 생물여과의 성공 여부는 반응기내의 조건을 미생물의 활동에 적절히 제공하고 유지시키는데 있다(9). 그러나, 생물여과법에 관한 기존의 논문들은 함수율, pH, 온도, 영양분의 농도와 같은 운영조건들을 고려한 포괄적인 연구가 되지 않아 앞으로 많은 연구와 개발이 요구된다.

본 연구에서는 생물여과 시스템에서 9가지의 휘발성 유기화합물을 효율적으로 분해할 수 있는 최적 분해 조건을 찾기

\*Corresponding Author : Department of Chemical Engineering, Kyung Hee University, Yongin-si, Kyunggi-do 449-701, Korea  
Tel : +82-31-201-2531, Fax : +82-31-202-1946  
E-mail : chpark@khu.ac.kr

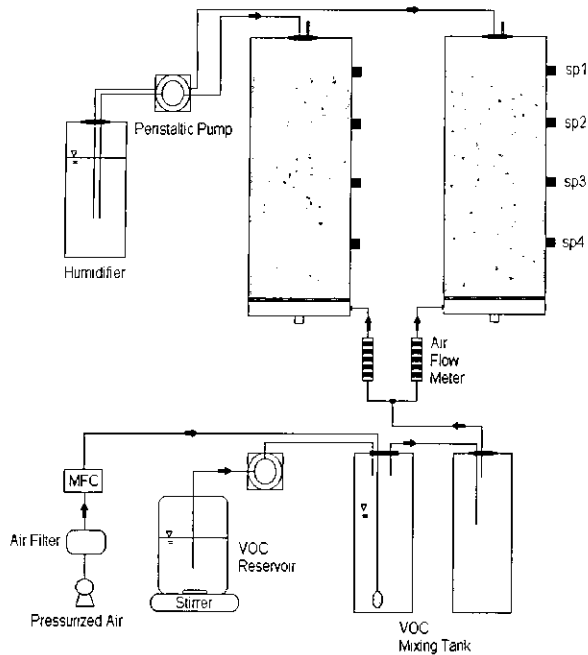


Figure 1. Schematic diagram of a laboratory scale biofilter system (not to scale). MFC: mass flow controller; sp: sample port; VOC: volatile organic compound.

위하여 VOC 유입농도 및 온도의 영향을 연구하였다. 80일에 걸친 장기간의 운전에서 휘발성 유기화합물이 효과적으로 제거되는 조건을 확립하였다.

## 재료 및 방법

### 미생물 균체 채취 및 접종

미생물 균체는 낙동강 하구 장림천에서 채취하였다. 시료는 유리병에 담아 운반 도중 공기와의 접촉을 차단하였으며, 실험 전까지 4°C 암소에 보관하였다. 채취 균체 (200 g)와 멸균된 증류수 (600 mL)를 혼합하고 30분 방치한 후 상등액 40 mL를 멸균된 주사기로 취하여 생물여과 매체인 peat에 접종하였다.

### 세균수 측정

총세균수는 시료를 formalin (3%v/v)으로 고정시킨 후, 일정량을 Acridine Orange로 염색하고 polycarbonate membrane (Nuclepore Co., 0.2  $\mu\text{m}$  pore size, diameter, 25 mm)으로 여과하여 형광현미경 (Olympus, BH-2)으로 시료 당 20~30 field 씩 관찰하여 측정하였다(10).

### 칼럼 반응기의 제작 및 operation

생물여과시스템은 주입기, 유량계, 휘발성 유기화합물 저장소, humidification chamber, 2개의 생물여과 매체칼럼으로 구성되어 있다 (Figure 1). 원통형의 유리관(ID 5.0 cm  $\times$  L 62 cm)으로 제작한 칼럼에 균일하게 혼합된 peat를 52 cm 높이로 채워 사용하였다. Mass flow controller (Tyrans, Co.)를 사용하여 휘발성 유기화합물 일정량을 칼럼하부로부터 생물여과기에 주입하였다. 생물여과기 매체에 휘발성 유기화합물가스가

균일하게 공급되기 위하여 가스 유입부분에 일정한 공극 (0.1 mm)을 가진 채판을 설치하였다. 칼럼을 따라 4개의 시료 채취구를 설치하였다. 이 채취구들은 칼럼 하부에서 13, 26, 39 및 52 cm에 위치하며 그림 1에 각각 sp1, sp2, sp3, sp4로 표시하였다. 휘발성 유기화합물용액 속에 막여과기 (0.2  $\mu\text{m}$  pore size)로 여과된 공기를 sparge하여 공기 중에 함유된 각 휘발성 유기화합물 성분들을 공기유량계를 통하여 생물여과기로 이송하였다. 생물여과의 성공적인 운영을 위해서 pH, 온도와 같은 물리적 매개변수와 VOC 유입농도를 고려하였다. 가스체류시간 (empty bed residence time, EBRT)은 3.2분으로 고정하여 운전하였다. 칼럼내의 pH는 시간당 2 mL의 완충용액 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )을 공급하여 가능한 그 변화를 적게 하였다. 배양온도는 25°C와 45°C로 설정하여 운전하였다. 매체내의 초기 수분함량은 61%이었으며 수분함량은 peat를 105°C에서 12시간 건조시킨 후 중량 차이에 의해 구하였다 (11).

### 휘발성 유기화합물 분석

휘발성 유기화합물의 농도는 생물여과기의 유입구와 유출구의 headspace에서의 값을 측정하였다. 각 성분의 분해율(%)은 유입구와 유출구의 농도 차이를 유입구의 농도로 나눈 후 100을 곱하여 구하였다. 휘발성 유기화합물의 농도는 250  $\mu\text{L}$  gas-tight syringe (Hamilton, Co.)로 100  $\mu\text{L}$  취하여 GC-FID (HP 5890 Series II)로 분석하였다. 실험에 사용한 휘발성 유기화합물은 Aldrich Co.에서 구입한 isoprene, dimethyl sulfide (DMS), 클로르포름, 벤젠, trichloroethylene (TCE), 톨루엔, *m*-자일렌, *o*-자일렌, 스타이렌이었다. 사용한 칼럼은 Ultra-I capillary column (HP, Co.)이었으며, carrier gas는 질소 (99.999%)를 사용하였다. 오븐 온도는 초기 35°C로 3분간 유지하고 10°C/min으로 100°C까지 상승되도록 하였다. 시료의 정성 분석은 머무름 시간 (retention time)을 이용하였다. 정량 분석은 피크 면적 (peak area)을 측정하여 HP ChemStation 프로그램을 이용하여 분석하였다.

## 결과 및 고찰

### VOC 분해 효율에 대한 온도 및 VOC 유입 농도의 영향

생물 여과기의 조업 일수에 따라 VOC 분해율의 변화를 Figure 2에 나타내었다. 평균 VOC유입 농도를 변화시켜 80일간 운전하였다. 생물 여과 시스템을 가동하기 시작하여 처음 34일간은 적응기 (acclimation period)이었으며 이 기간 동안 VOC 유입 농도는 10-30  $\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 적응기 중 처음 3주 동안은 분해율이 50% 미만이었고 34일이 지나서는 90%에 접근하였다.

적응기가 끝난 후 35일부터 VOC평균 유입 농도를 65  $\text{g}/\text{m}^3$ 으로 증가시켰을 때 분해율은 서서히 증가하여 40일째에는 90% 이상이 되었다. 이때까지는 25°C와 45°C에서의 분해율이 유사하였다. 그러나 45일에 VOC유입 농도를 83  $\text{g}/\text{m}^3$ 으로 증가시켰을 때 25°C에서는 분해율이 93%이었으나 45°C에서는 73%로 감소하였다. 온도에 따른 이러한 분해율의 차이는 유입 농도를 83  $\text{g}/\text{m}^3$ 로 지속시킨 80일까지 계속되었다.

본 실험에서 생물 여과기가 90%의 VOC 분해율에 도달하

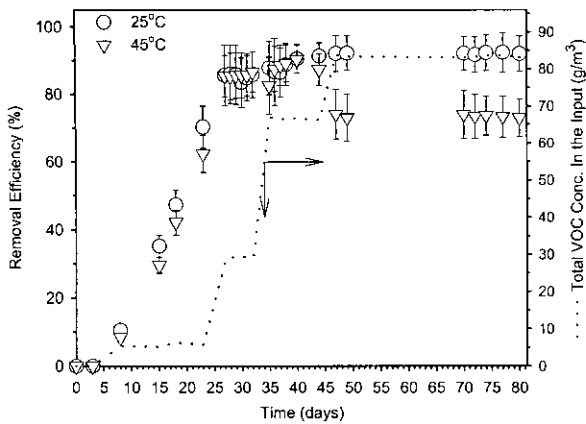


Figure 2. Removal efficiency and total VOC concentration in the peat column.

는 기간을 적응기라 정의하였는데 34일이 소요되었다. 이 적응기 동안 미생물이 VOC 화합물 분해를 위한 효소를 생산하여 분해능을 얻음과 동시에 세포농도가  $10^3$ 에서  $10^8$  cells/g으로 증가하는 기간이었다. 이러한 적응기는 문헌 (12)의 결과와 유사하였다.

본 연구에서 생물 여과기 운전 온도로서 25°C 가 45°C 보다 더 좋았는데 이는 VOC 분해에 미치는 온도 영향에 대한 문헌 결과와 일치한다. 22-35°C에서 미생물의 활성이 가장 높았으며 (4) 40°C 이상에서는 화합물의 분해가 저해된다고 보고되었다(13). 그러나 본 연구에서 VOC 유입 농도가 65 g/m<sup>3</sup>이었을 때 45°C에서도 90%의 분해율에 도달한 것으로 미루어 생물 여과기가 고온의 현장 조건에서도 사용될 수 있는 가능성을 보여 주었다. 다만 유입 농도가 83 g/m<sup>3</sup>으로 증가하였을 때 분해율이 73%로 감소한 것으로 보아 45°C에서 주로 작용한 균주는 기질인 VOC에 의한 저해(inhibition)를 더 강하게 받는 종류인 것으로 사료된다.

휘발성 유기화합물 분해 비교

휘발성 유기화합물의 총유입농도가 65 g/m<sup>3</sup>과 83 g/m<sup>3</sup>인 두 경우에 대하여 각 화합물의 분해율을 비교하였다 (Figure 3). 그림 3에서 각 성분의 좌측 숫자와 우측 숫자는 각각 VOC의 총 유입 농도가 65 g/m<sup>3</sup>와 83 g/m<sup>3</sup>인 경우에 해당한다. Isoprene의 평균 유입농도가 2 g/m<sup>3</sup>일 때 25 및 45°C의 조건에서 96-97%의 분해율을 보였다. 그러나 3.5 g/m<sup>3</sup>의 농도로 운전할 경우 25°C 조건에서는 95%의 분해율을 보였으나, 45°C의 조건에서 분해율이 87%로 감소하였다. Chloroform과 TCE는 평균 유입농도가 각각 5와 7 g/m<sup>3</sup>일 때 각각 81~85%와 73~86% 정도로 다른 화합물에 비해 다소 분해율이 낮았다.

방향족 탄화수소인 benzene, toluene, m-xylene의 성분별 분해속도는 25°C 조건에서 m-xylene 및 toluene이 가장 높은 분해율 (91%)을 나타냈으며, o-xylene (86%), benzene (86%)순서로 분해되어 Barker 등 (14)이 호기성 상태에서 연구한 결과와 동일한 성분별 분해속도를 나타냈다. VOC 혼합체의 총유입농도를 83 g/m<sup>3</sup>으로 증가한 후 운전 (45-80일)한 결과 25°C 조건에서는 각 화합물의 분해율이 65 g/m<sup>3</sup>의 경우와 유사한 결과로 나타났다. 그러나 45°C 조건에서는 isoprene이 87%,

toluene 73%, TCE가 67%로 나타나 65 g/m<sup>3</sup>의 경우 보다 분해율이 떨어짐을 알 수 있었다 (Figure 3). 이와 같이 동일한 온도에서 그 농도를 증가시켰을 때 특정 VOC의 분해율이 더 두드러지게 낮아지는 것은 이 특정 물질을 분해하는 미생물이 기질저해 (substrate inhibition)에 더 민감하기 때문으로 사료된다. 방향족 화합물의 분해도가 chlorinated hydrocarbons 보다 높다고 문헌상에 보고되어 있다(15). 본 연구에서도 isoprene이 분해율이 가장 높았으며, 분자량이 크고 용해도가 높은 TCE와 chloroform의 분해율이 낮은 결과가 나타났다. 또한 일반적으로 이러한 분해속도의 차이가 발생하는 이유는 동조대사 (comatabolism), 기질로 사용되는 화합물간의 상호작용, 작용미생물의 차이, 오염물의 농도, 환경요인 등이 분해를 촉진하거나 억제하기 때문인 것으로 알려져 있다 (6,16,17).

컬럼내의 VOC 농도 분포

80일 운전 동안 생물여과 매체내의 네 구간에 (높이 0-13; 13-26; 26-39; 39-52 cm)대한 VOC 농도 분포를 측정하였다. 운전초기인 27일 후에는 각 구간에서의 잔류 VOC의량은 각각 68%, 49%, 30% 및 14%로서 32% 정도의 VOC가 유입 부분인 첫 번째 구간 (0-13 cm)에서 분해되었으며, 생물여과기 배출부분(39-52 cm)에서 잔류 VOC는 14%이었다. 운전 77일 후에는 각 구간에서의 잔류 VOC의량은 각각 40%, 26%, 17% 및 9%로서 첫 번째 구간 부분에서 분해된 VOC의 60%로 증가하였다. 운전 77일 경과 후 이러한 VOC의 분해속도는 미생물의 분포와 밀접한 관계가 있는 것으로 사료된다.

총미생물수의 변화

칼럼에 충전된 peat내의 미생물 수는 운전시간이 경과함에 따라 급격히 증가하다가 최고치에 이르러 유지되거나 감소하였다 (Figure 4). 운전초기 동안 (0-28일) 미생물의 총개체수는 25°C일 때  $6.9 \times 10^4$ 에서  $7.8 \times 10^6$  cells/g로 거의 100배 증가하였고 45°C일 때에는  $6.2 \times 10^4$ 에서  $3.2 \times 10^5$  cells/g로 약 50배 증가하여 온도의 영향이 비교적 적었다. 그러나 37일 운전 후 VOC 유입 농도가 65 g/m<sup>3</sup>로 증가하였을 때 총개체수는 25°C에서  $1.12 \times 10^8$  cells/g로 최고치를 기록하였으나 45°C에서는 이의 10분의 1에 못 미치는  $7.97 \times 10^6$  cells/g에 불과하였다. 25°C에서 도달한 미생물 총개체수의 최대치는 문헌상의 최대치와 유사하다(18).

VOC 유입농도를 83 g/m<sup>3</sup>으로 증가하여 운전 (45-80일)하였을 때 미생물의 수가 45°C 조건에서는  $9.4 \times 10^5$  cells/g로 감소된 반면, 25°C 조건에서는 약  $10^8$  cells/g로 유지되었다. 즉 25°C에서 미생물 수가 45°C 보다 100배 정도 높았다. 이렇게 45°C에서 VOC 유입농도가 증가할 때 미생물 수가 감소한 것은 비교적 고온인 45°C에서 주로 작용한 균주가 25°C에서 주로 작용한 균주와 다른 종류인 때문으로 보이며 이 균주는 기질인 VOC의 농도 증가에 의한 성장저해(growth inhibition)를 더 강하게 받는 종류인 것으로 사료된다. 본 연구는 VOC 제거율의 증가는 미생물 총 개체수의 증가에 기인함을 보여 주었다 (Figures 2 및 4).

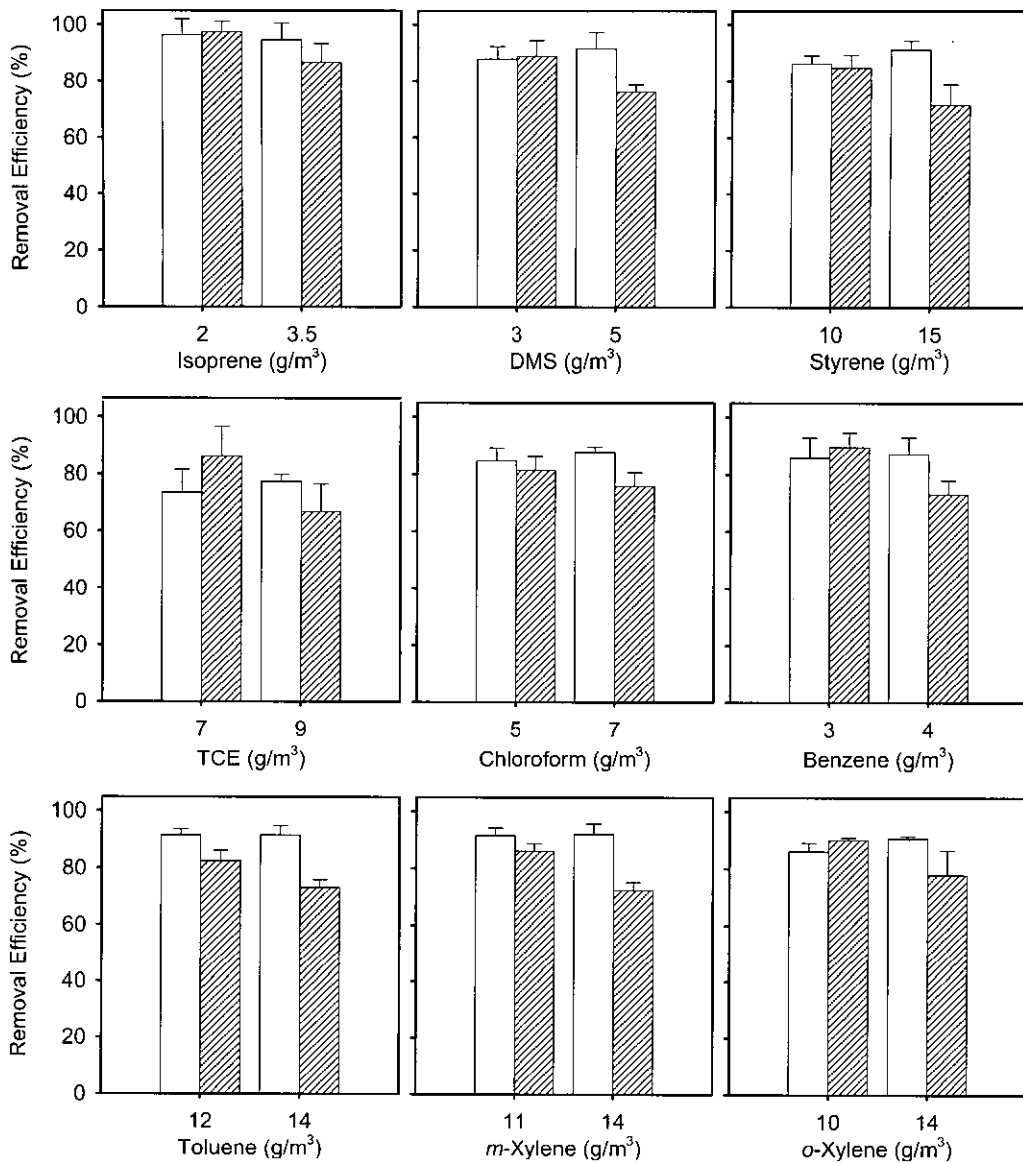


Figure 3. Performance of peat column for the removal of individual VOC. The two numbers in the x-axis are the average inlet concentrations of VOC. The left and right numbers for each component correspond to total VOC concentrations of 65 g/m<sup>3</sup> and 83 g/m<sup>3</sup>, respectively. Symbols: □, 25°C; ▨, 45°C

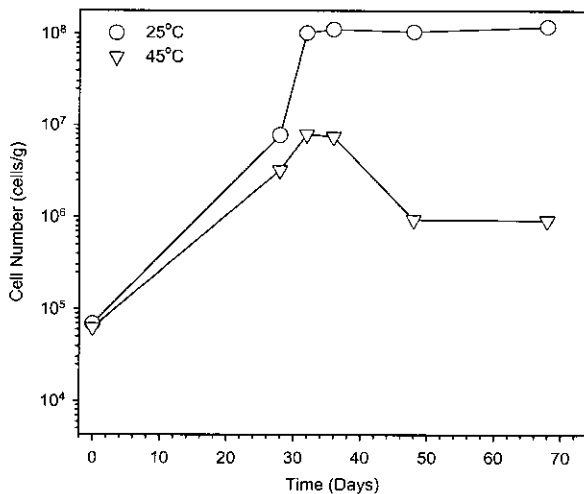


Figure 4. Profiles of cell growth in the peat column.

### 요약

실험실 규모의 생물여과기에 peat를 패키징하여 휘발성 유기 화합물 (isoprene, dimethyl sulfide, 클로로포름, 벤젠, 삼염화에틸렌, 톨루엔, *m*-자일렌, *o*-자일렌, 스타이렌)의 분해 정도를 가스 체류시간을 3.2분으로 하여 80일간 측정하였다. 34일의 적응기간이 지난 후 65~83 g/m<sup>3</sup>로 유입되는 VOC의 분해율이 25°C에서는 93%이었으나 45°C에서는 이 보다 낮은 73%이었다. 25°C에서 77일 후 도달한 최고 세포농도는 초기 농도의 약 100배인 1.12×10<sup>8</sup> 세포/g이었다. 그러나 45°C에서 도달한 최고 세포농도는 이의 10분의 1에 불과하였다. *m*-자일렌과 톨루엔의 분해율 (91%)에 비하여 벤젠의 분해율 (86%)이 낮았다. 생물여과기의 패키징된 부분을 네 구간으로 나누었을 때 가스가 유입되는 처음 사분의 일에 해당하는 부분에서 VOC의 분해율이 60%에 도달하였다. 본 연구는 휘발성 유해 물질 혼합체를 생물여과법에 의해 처리하는 것이 가능함을

보여주었고 이러한 기술을 현장에서 배출되는 대기유해물질의 효율적 저감에 적용하면 대기보전에 기여할 수 있을 것이다.

### 감 사

본 연구는 한국학술진흥재단의 중점연구소지원(과제번호 99-005-E00024) 및 경기지역환경기술개발센터 지원(과제번호 1-1)으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

### REFERENCES

- Martin, H. A., S. Keuning, and D. B. Janssen (1998), Handbook on Biodegradation and biological treatment of hazardous organic compounds, 2nd ed., p. 3, Academic Press, Dordrecht.
- Reinhard, M., N. L. Goodman, and J. F. Barker (1984), Occurrence and distribution of organic chemicals in two landfill leachate plumes, *Environ. Sci. Technol.* **18**, 953-961.
- Fishbein, L. (1985), An overview of environmental and toxicological aspects of aromatic hydrocarbons, *Sci. Total Environ.* **42**, 267-288.
- Lesson, G. and A. M. Winer (1991), Biofiltration: an innovative air pollution control technology for VOC emissions. *Air Waste Manage. Assoc.* **41**, 1045-1054.
- Swanson, W. J. and C. L. Raymond (1997), Biofiltration : Fundamentals, design and operation principles, and applications. *J. Environ. Eng.* **54**, 538-546.
- Cox, C. D., J. W. Hae, and K. G. Robinson (1998), Cometabolic biodegradation of trichloroethylene (TCE) in the gas phase. *Wat. Sci. Tech.* **37**, 97-104.
- Matteau, Y. and B. Ramsay (1997), Active compost biofiltration of toluene, *Biodegradation.* **8**, 135-141.
- Wu, G., C. Chabot, J. J. Caron, and M. Heitx (1998), Biological elimination of volatile organic compounds from waste gases in a biofilter, *Water, Air, and Soil Pollution.* **101**, 69-78.
- Spain, J. C. and P. A. Van Veld (1983), Adaptation of natural microbial communities to degradation of xenobiotic compounds: effects of concentration exposure time, inoculum, and chemical structure, *Appl. Environ. Microbiol.* **45**, 428-435.
- Hobbie, J. E., R. J. Daley, and S. Jasper (1977), Use of Nuclepore filters for counting bacteria by fluorescence microscopy. *Appl. Environ. Microbiol.* **33**, 1225-1228.
- APHA (1998), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18th ed., APHA, AWWA, WPCF, Washington D.C.
- Wang, J. Z., R. S. Summers, and R. J. Miltner (1995), Biofiltration performance. Part 1. Relationship to biomass. *Am. Water. Works. Assoc.* **87**, 64-70.
- Lu, C., M. R. Lin, and C. Chu (1999), Temperature effects of trickle-bed biofilter for treating BTEX vapors, *J. Environ. Eng.* **56**, 775-779.
- Barker, J. F., G. C. Patrick, and D. Major (1987), Natural attenuation of aromatic hydrocarbons in a shallow sand aquifer, *Ground Water Monitoring Review*, Winter. p. 64-71.
- Todd, S. W., J. S. Deviny, E. M. Torres, and S. S. Basrai (1996), Biofiltration of odors, toxic and volatile organic compounds from public owned treatment works, *Environ. Progress.* **15**, 141-147.
- Alexander, M. (1994), *Biodegradation and Bioremediation.* p. 196-225. Academic Press, New York.
- Alvarez, J. J. and T. M. Vogel (1991), Substrate interaction of benzene, toluene, para-xylene during microbial degradation by pure cultures and mixed culture aquifer slurries, *Appl. Environ. Microbiol.* **57**, 2981-2985.
- Sabine, E. A. and J. M. Kathleen (1996), Effects of substrate mineralogy on the biodegradability of fuel components, *Environ. Toxicol. Chem.* **15**, 1883-1893.