

## 미생물 고정화 복합고분자담체를 이용한 Styrene 제거

송지현<sup>†</sup> · 함은이

세종대학교 토목환경공학과

(2006년 2월 13일 접수, 2006년 6월 25일 채택)

## The Removal of Styrene using Immobilized Microorganisms in Hydrogel Beads

Jihyeon Song<sup>†</sup> · Eunyi Ham

Civil and Environmental Engineering, Sejong University

**ABSTRACT** : As an alternative for the traditional materials packed in biofilters treating gaseous VOCs, a novel packing material has been developed and tested. In the packing material(named as Hydrogel Bead, HB), pollutant-degrading microorganisms were immobilized in hydrogel consisted of alginate, polyvinyl alcohol(PVA), and powdered activated carbon. A closed-bottle study showed that the HB rapidly removed gaseous styrene without the losses of adsorption and biodegradation capacity. Biofilter column experiments using the HBs also demonstrated that greater than 95% of removal efficiencies were found at an inlet styrene loading rate of 245 g/m<sup>3</sup>/hr, which was higher biofilter performance than other elimination capacity reported earlier. Furthermore, when the inlet styrene concentration increased stepwise, the adsorption played an important role in overall styrene removals. The absorbed styrene was found to be biodegraded in the following low inlet loading condition. Consequently, the new HB material is able to successfully minimize the drawbacks of activated carbon(necessity of regeneration) and biological processes(low removal capacity at dynamic loading conditions), and maximize the overall performance of biofilter systems treating VOCs.

**Key Words** : Hydrogel, Alginate, PVA, Volatile Organic Compounds, Biofilter

**요약** : 기존 바이오필터 기술의 문제점인 불안정한 VOCs 제거효율을 개선하기 위하여 미생물을 고분자물질에 고정화시킨 새로운 담체를 개발하였으며, styrene을 대상으로 개발된 담체의 특성을 실험적으로 조사하였다. 복합고분자담체는 천연고분자물질인 alginate와 인공고분자물질인 polyvinyl alcohol(PVA) 혼합액에 분말활성탄과 고농도 미생물 배양액을 배합하여 3 mm 크기의 구형으로 제조하였다. 회분실험 결과, 제조된 복합고분자담체는 활성탄의 흡착능력이나 미생물의 생분해속도의 감소 없이 대상 VOC인 styrene을 빠른 속도로 저감할 수 있었다. 복합고분자담체를 적용한 바이오필터 장기운전 실험에서는 유입부하량 245 g/m<sup>3</sup>/hr에서도 95% 이상의 styrene 분해능을 나타내어, 문헌에 제시된 기존 바이오필터의 styrene 최대분해능을 초과하였다. 오염물질이 고농도로 단기간 유입되는 조건에서도 고정화된 활성미생물에 의한 생분해반응과 함께 담체에 첨가된 분말활성탄의 흡착반응에 의해 오염물질이 효과적으로 제어되었으며, 오염물질 유입농도가 낮아진 후에 활성탄에 흡착된 styrene이 미생물에 의해 분해됨을 확인하였다. 결과적으로 활성탄과 미생물을 고분자물질로 고정화하여, 활성탄의 단점(장기간 사용하기 위해서는 재생이 필요)과 미생물반응의 단점(변동부하에 처리효율이 낮음)을 동시에 최소화시켰으며, 생물학적 VOCs 저감효과를 극대화시킬 수 있었다.

**주제어** : 고분자물질, Alginate, PVA, 고정화담체, 휘발성유기화합물, 바이오필터

### 1. 서 론

대기 중으로 배출되는 휘발성유기화합물(volatile organic compounds, VOCs)은 오존생성의 전구물질로 작용하여 대기질을 악화시키며, 일부 VOCs는 인체에 미치는 독성 때문에 특정 대기오염물질로 분류되어 배출규제를 받고 있다. 또한 2005년에 제정 공포된 악취방지법에서는 몇 종류의 VOCs를 악취유발물질로 분류 규제대상으로 삼고 있으며, 규제 대상물질 종류가 지속적으로 확대될 예정이다. 따라서 산업시설에서 배출되는 VOCs를 안정적으로 제거하며, 강화되고 있는 VOCs

규제에 효과적으로 대처하기 위한 새로운 기술의 개발 및 보급이 매우 절실해지고 있다.

일반적으로 적용되고 있는 다양한 VOCs 처리방법들 중에서, 생물학적 처리법은 친환경적이며, 경제적 측면에서도 유리하기 때문에 실제 배출저감 기술로 활발히 적용되고 있다.<sup>1)</sup> 가장 간단한 형태의 생물학적 처리법인 바이오필터(biofilter)는 충전 담체(packaging materials) 표면에 오염물질 분해능력이 있는 미생물을 부착시켜 VOCs를 처리하는 방식으로, 대표적 유해오염물질인 방향족화합물(benzene, toluene, ethylbenzene, xylene; BTEX) 처리에 효과적이라고 알려져 있다.<sup>1,2)</sup> 그러나 다른 생물학적 오염물질 제거법과 마찬가지로, 바이오필터에 유입되는 VOCs 농도가 급변하는 경우, 또는 바이오필터 운전조건이 일정하지 않은 경우에는 처리효율이 안정적이지

<sup>†</sup> Corresponding author

E-mail: songjh@sejong.ac.kr

Tel: 02-3408-3819

Fax: 02-3408-3332

못한 단점이 있다. 특히 기존 바이오필터에 주로 쓰이고 있는 담체(퇴비, 폐각류, 플라스틱 구조체 등)는 운전조건이 변동하는 상황에 효과적으로 대처하지 못하며, 오염물질 분해 미생물의 활성이 조건에 따라 급격히 저감되는 현상이 빈번히 발생한다. 따라서 기존 바이오필터의 처리효율을 극대화시키며 고농도 유입 VOCs 또는 변동부하 조건에도 적용할 수 있는 새로운 담체의 개발이 요구되고 있다.

본 연구는 기존 바이오필터 담체의 문제점들을 보완하고 미생물에 의한 VOCs 제거효율을 극대화시킬 수 있도록, 고농도 활성미생물을 고분자물질로 고정화시킨 고분자젤(polymer hydrogel) 담체를 제작·적용하는 것을 주요 목적으로 한다. 미생물 고정화담체는 친수성 고분자물질에 미생물을 포괄 고착시켜, 미생물 손실이 적고 반응기내 미생물 농도를 높게 유지할 수 있게 하였다. 따라서 고분자담체는 기존 바이오필터에 쓰이고 있는 담체에 비해 오염물질 처리효율을 크게 높일 수 있는 장점이 있다.<sup>3-5)</sup> 미생물 고정화에 쓰이는 고분자물질에는 여러 종류가 있으며 제조방법 또한 다양하다. 본 연구에서는 물리적 내구성, 화학적 안정성, 경제성, 미생물 활성도 등의 조건들을 고려하여,<sup>5-9)</sup> 천연고분자물질인 sodium alginate와 인공고분자물질인 polyvinyl alcohol(PVA)을 고분자물질로 선정하였다. 또한 고부하 조건뿐만 아니라 유입 VOCs 농도가 급변하는 조건에도 적용하기 위하여, 고분자담체 제조시 분말활성탄(powdered activated carbon)을 첨가하여 담체 자체가 흡착능력을 갖도록 하였다.<sup>2)</sup>

본 실험연구에서는 일차적으로 고농도 미생물 배양액과 활성탄을 포함한 alginate+PVA 복합체의 배합조건과 적정 제조방법을 결정하였다. 또한 제조된 담체를 대상으로 VOCs 흡착·분해 능력을 회분실험과 바이오필터 컬럼 실험으로 조사하였다. 바이오필터 실험에서는 장기간 다양한 유입 VOCs 부하조건에서 복합고분자담체의 오염물질 분해성능을 조사하였으며, 변동 부하 조건에서의 특성을 파악하였다. 새로 개발된 고분자담체의 성능을 확인하기 위해, 대상 VOC로 국내에서 대기오염물질이면서 악취유발물질로 동시에 분류되어 있는 styrene( $C_6H_5C_2H_3$ )을 선정 실험하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. Styrene 분해미생물 배양

Styrene 분해미생물은, 본 실험실에서 보유하고 있는 toluene ( $C_6H_5CH_3$ ) 분해 혼합미생물군(mixed-culture)에, toluene 대신 styrene을 유일한 에너지/탄소원으로 공급하여 선별 배양하였다. Styrene 분해미생물은, 5 L 크기의 플라스크에 혼합 미생물군 1 L와 nutrient medium 2 L를 첨가하고 styrene으로 오염된 공기(약 700 ppm)를 산기관을 통해 플라스크 하부로 연속 공급하여 배양하였다. 약 2개월의 styrene 분해 미생물 선택배양 기간 동안, 3일 간격으로 2 L의 미생물 배양액을 제거하고 새로운 nutrient medium 2 L를 첨가하는 방식으로 운영하였다. 실험에 사용한 nutrient medium의 조성은  $Na_2HPO_4$  1.42 g/L,  $KH_2PO_4$  1.36 g/L,  $KNO_3$  3.03 g/L,

$(NH_4)_2SO_4$  0.5 g/L,  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  15 mg/L,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  33 mg/L,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  2.5 mg/L,  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  1.8 mg/L,  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  0.2 mg/L,  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  0.4 mg/L,  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  0.4 mg/L,  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  0.2 mg/L,  $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$  0.2 mg/L,  $H_3BO_4$  0.5 mg/L이었다.

### 2.2. 미생물 고정화 복합고분자 담체

본 연구에서는 고분자물질 사이에 미생물을 포괄 고정화시키는 방식인 entrapment를 통해 복합 고분자 담체를 제조하였다.<sup>5)</sup> 문헌에 제시된 alginate와 PVA 농도 범위에서 고분자물질과 미생물 배양액, 그리고 분말활성탄(Calgon, WPH)을 여러 비율로 배합하여 화학적으로 안정하고 내구성이 있는 담체를 제조하였다.<sup>5-9)</sup> 최종 제조된 복합고분자 담체는 분말활성탄 1%(w/v), PVA 20%(w/v), Na-Alginate 1%(w/v)와 동일 부피의 미생물 농축액을 배합한 후 응결용액에 떨어 뜨려 직경 3 mm 가량의 bead 모양으로 성형하였다. 문헌에 제시된 alginate과 PVA 응결용액은 일반적으로  $CaCl_2$ 를 첨가한 포화붕산용액을 사용하고 있으나,<sup>10-12)</sup> 이 용액의 pH가 너무 낮아 응결과정 중 미생물의 활성이 저하될 수 있으므로, 본 연구에서는 응결용액 조건으로 포화붕산용액에  $Ca(OH)_2$  첨가해 pH 6으로 올려주었다.<sup>12)</sup> 제조된 복합고분자담체의 styrene 흡착/분해 특성은, septum이 달린 250 mL 크기의 배양병에 담체 10 mL과 nutrient medium 50 mL을 담고 기상으로 styrene 100 ppm을 주입한 후 60분 동안 기체상 제거율을 측정하여 확인하였다.

### 2.3. 바이오필터 구성 및 운전

복합고분자담체를 충전시킨 실험실 규모 바이오필터 장치는 air compressor, syringe pump, mixing chamber, 원통형 반응조, 침출수 저장소 등으로 구성되었다. 원통형 바이오필터 반응조는 80 mmφ × 210 mm 크기로, 복합고분자담체 1 L를 충전하였다. Syringe pump로 주입된 styrene 원액(>98%)은 air compressor에서 가압된 공기와 만나 기화된 후, 반응조 하부에 설치된 오염기체 유입구를 통해 상향류 방식으로 공급되었다.

바이오필터 운전기간 동안 복합고분자담체가 건조되는 것을 방지하고 미생물에 영양염류를 공급하기 위하여 1일 1회 침출수 150 mL과 새로운 nutrient medium 50 mL을 반응조 상단으로 공급해 주었으며, nutrient medium의 조성은  $NaH_2PO_4$  0.78 g/L,  $Na_2HPO_4$  0.89 g/L,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  0.20 g/L,  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  0.98 mg/L,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  0.01 g/L,  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  0.08 mg/L,  $NaHCO_3$  1.00 g/L이었다.

복합고분자담체의 styrene 분해반응은 유입농도와 체류시간 변화에 따른 처리효율 측정실험, 분해능(elimination capacity) 측정실험, 유입부하량을 갑자기 증가시키거나 감소시켰을 때의 유출농도를 측정된 동적부하량(dynamic loading) 실험으로 확인하였다. 40일의 운전기간동안 기체체류시간은 1분(유량 1 L/min)과 0.5분(유량 2 L/min)에서, styrene 유입농도를 145~560 ppm까지 단계적으로 증가시키며 처리효율을

측정하였다. 분해능 실험은 각 체류시간에서 정상상태(pseudo steady state)로 운전되고 있는 바이오필터에 유입되는 styrene 농도를 3시간 동안 증가시킨 후 바이오필터의 제거율을 측정하여 분해능 변화를 측정하였다. 동적부하량 실험은 styrene 유입농도 140 ppm에서 정상상태로 운전되던 바이오필터에 유입농도를 440 ppm으로 갑자기 증가시켜 220분가량 운전하였고, 다시 15 ppm까지 유입농도를 감소시켜 220분, 최종적으로 140 ppm으로 증가시켜 100분간 운전하여, 갑작스런 유입농도 변화에 따른 바이오필터의 반응을 측정하였다.

### 2.4. 분석방법

기체상 styrene 농도는 유입구와 유출구에 설치된 sampling port에서 0.5 mL gas tight syringe(Hamilton 1700 serie)를 이용 기체시료를 채취하여 FID(flame ionization detector)가 장착된 GC(Agilent 6890N)에 주입하여 분석하였다. GC/FID의 carrier gas로는 헬륨을 사용하였으며, GC column으로 HP-5 capillary column을 사용하였다. 이산화탄소 농도는 유입구와 유출구에 실리카겔이 채워진 impinger와 이산화탄소 분석기(BAISALA M010139-C)를 연결하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 복합고분자담체의 styrene 흡착/분해 특성

고분자물질인 alginate와 PVA, 분말활성탄, 미생물 배양액을 혼합하여 복합고분자담체를 제조한 후, styrene 흡착/분해 특성을 회분 실험으로 조사하였다. 모든 회분실험은 septum이 달린 250 mL 크기의 배양병에 50 mL의 nutrient medium을 담고 styrene을 기체상으로 100 ppm이 되게 주입한 후 60 분간의 농도변화를 측정하였다. Fig. 1에 제시한 곡선(A)는 고분자물질만으로 제조한 담체에 의한 기체상 styrene 감소 곡선으로, nutrient medium과 고분자물질에 흡수되어 기상에서 제거된 styrene량을 나타낸다. 곡선(B)는 미생물을 첨가하지 않고 복합고분자물질에 분말활성탄 1%(w/v)를 첨가하여 제조한 담체의 styrene 제거 곡선으로, 활성탄에 의한 흡착량만을 나타낸다. 곡선(C)는 반대로 분말활성탄 없이 미생물 배양액만을 첨가하여 제조한 담체의 styrene 제거 양상이다. 곡선(D)는 분말활성탄 1%와 미생물배양액을 첨가한 담체의 기체상 styrene 제거 곡선이다.

회분실험 결과를 살펴보면, 실험시작 후 30분 이내에 활성탄에 의한 흡착반응과 미생물에 의한 분해반응이 급속도로 이루어진다. 특히 활성탄과 미생물 배양액이 함께 혼합되어 제조된 복합고분자담체의 styrene 흡착/분해량(곡선 D)이, 활성탄 또는 미생물 배양액만을 별도로 첨가하여 제조한 담체의 흡착량(곡선 B)과 분해량(곡선 C)의 합과 일치하였다. 결과적으로 분말활성탄과 미생물 배양액을 고분자물질로 고정화시킨 복합고분자담체는, 활성탄의 흡착능력이 나 미생물 분해능력의 저감 없이 styrene 제거 능력을 나타내었다.

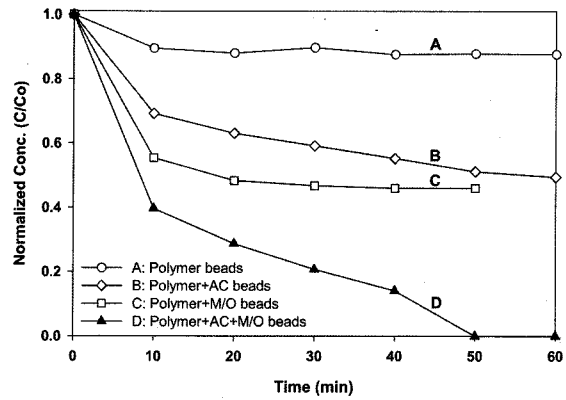


Fig. 1. Styrene removals from the gas phase in 250 mL closed-bottles. AC: Activated carbon and M/O: microorganisms.

### 3.2. 복합고분자담체 바이오필터 운전

실험실 규모 바이오필터에 복합고분자담체를 충전하고 공기체류시간 1분과 0.5분에서 styrene 유입농도를 조절하며 총 40일간 운전하였다(Fig. 2). 바이오필터 운전을 시작한 후 (phase 1) 높은 초기유입부하량(75 g/m<sup>3</sup>/hr) 조건에서도 99% 이상의 styrene 제거효율이 나타났으며, 유입농도를 증가시키거나(phase 2) 체류시간을 감소시켰을 때에도(phase 3, 4, 5) styrene을 효과적으로 저감하였다. 특히 가장 높은 유입부하량 (phase 5, 245 g/m<sup>3</sup>/hr)에서도 95% 이상의 styrene 분해능을 나타내어, 문헌에 제시된 styrene 최대분해능(30~140 g/m<sup>3</sup>/hr)을 초과하였다.<sup>13-15)</sup> 이러한 실험결과는 본 연구에서 적용한 복합고분자담체의 우수한 흡착/분해 능력을 확인해주고 있다.

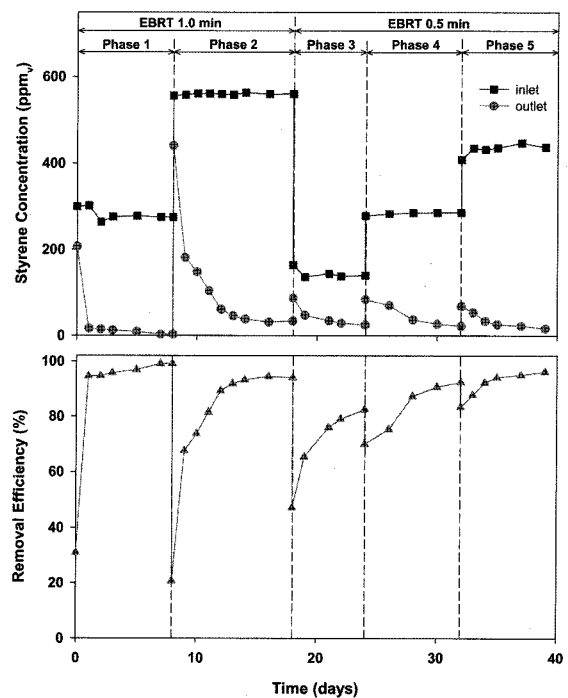


Fig. 2. Styrene inlet and outlet concentrations and corresponding removal efficiencies under various operating conditions. EBRT: the empty bed residence time of the gas stream.

Fig. 2에 나타난 바이오필터 연속운전 실험결과를 살펴보면, 유입조건이 변화한 직후에는 styrene 제거효율이 급격히 감소하였다가 완만하게 증가하는 모습을 보여준다. 그러나 실험이 진행될수록 유입부하량이 증가하였음에도 불구하고 보다 빠른 속도로 제거효율이 회복되고 있다. 예를 들어 phase 1(평균 유입부하량 75 g/m<sup>3</sup>/hr)에서 phase 2(156 g/m<sup>3</sup>/hr)로 변화한 직후에는 styrene 제거효율이 99%에서 20%로 급격히 감소하였으며 6일이 지난 후에 95%수준으로 상승하였다. 반면, phase 3(78 g/m<sup>3</sup>/hr)에서 phase 4(158 g/m<sup>3</sup>/hr)로 변화했을 때에는 styrene 제거효율이 82%에서 70%로 약 12% 감소하는데 그쳤다. 이러한 현상은 미생물 배양액과 고분자물질이 혼합하여 담체를 응결하는 조건에서 미생물 활성이 저해되어 나타난 것으로 판단되며, 따라서 바이오필터 운전초기에 미생물 활성 회복기간 및 적응기간이 필요하였다. 결과적으로 미생물 적응기간을 단축시키기 위해서는 고분자담체 제조과정에서 미생물 활성도 유지 방안이 보다 심도 있게 고려되어야 할 것이다. 물론 phase 4, 5와 같이 styrene 유입부하량이 높은 조건에서는 고분자담체 내부와 표면에 미생물이 빠르게 성장하여 오염물질 제거효율이 증가하였기 때문에 처리를 회복속도가 짧아졌다고 할 수 있다. 그러나 총 40일의 운전기간동안 심각한 폐색(clogging)이나 압력손실 증가 현상은 나타나지 않았다(0.1 kPa 이하). VOC 유입부하량이 높은 조건에서 복합고분자담체를 장기간 연속 사용해야 한다면 미생물 과다 성장에 의한 폐색을 제어할 수 있는 역세척 방법 등이 적용되어야 할 것이다.

**3.3. 분해능(elimination capacity) 실험**

복합고분자담체로 충전한 바이오필터의 연속운전실험이 종료된 시점(day 40)에서, 유입부하량을 일정시간(약 3시간) 동안 단계적으로 증가시켜 주었을 때의 styrene 처리효율을 측정하였다. 따라서 본 실험은 단기간 고농도로 유입되는 오염물질에 대한 복합고분자담체의 분해능 또는 처리한계를 확인하기 위해 수행되었다. 유입공기 체류시간 0.5분과 1분에서 측정된 분해능 측정결과는 Fig. 3과 같다. 체류시간 0.5분과 1분 모두에서, 단기간 유입된 대부분의 styrene이 흡착/분해되어 100% removal line에 근접한 양상을 나타내었으며, 최대 410 g/m<sup>3</sup>/hr의 단기 유입부하량 조건에서도 388 g/m<sup>3</sup>/hr의 최대분해능을 나타내었다. 기존 문헌에 제시되어 있는 바이오필터의 styrene 분해능은 일반적으로 100 g/m<sup>3</sup>/hr을 넘지 못하며,<sup>13,14</sup> 최근 개발되고 있는 소수의 담체를 이용한 경우에만 최대분해능이 100 g/m<sup>3</sup>/hr을 넘는 것으로 확인된다.<sup>15</sup> 따라서 본 연구에서 개발 제조한 복합고분자 담체의 최대분해능인 388 g/m<sup>3</sup>/hr은 기존 미생물 담체의 styrene 분해가능 한계를 대폭 확대하였음을 보여준다.

복합고분자담체가 매우 높은 styrene 분해능을 나타낸 이유는, 고정화된 활성미생물에 의한 생분해반응과 함께 담체에 첨가된 분말활성탄의 흡착반응에 의한 오염물질 제거량이 컸기 때문이라 판단된다. 앞에서 제시한 바이오필터 연속운전 결과에서는 복합고분자담체에 첨가된 활성탄의 오염물질 흡

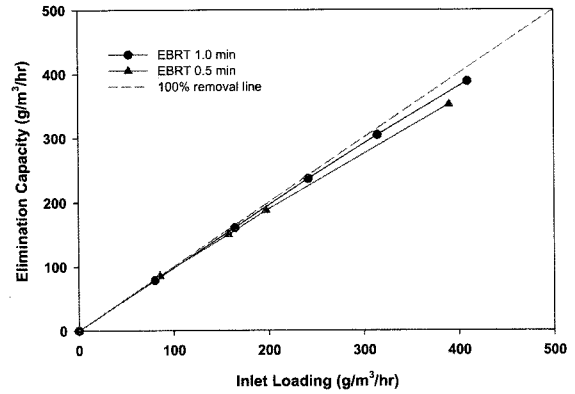


Fig. 3. Elimination capacity curves determined at two different gas residence times. EBRT: empty bed residence time.

착효과가 명확하게 확인되지 않았으나, 본 실험과 같이 유입부하량이 단기간 변동하는 조건에서는 흡착에 의한 오염물질 제거가 전체 반응효율에 미치는 긍정적인 효과를 확인할 수 있었다. 결과적으로 활성탄과 미생물을 고분자물질로 고정화시킴으로서, 급격한 파과(breakthrough) 및 재생(regeneration) 같은 활성탄의 단점과 변동부하에 대한 낮은 처리효율 같은 생물학적 처리의 단점을 동시에 최소화시킬 수 있었다.

**3.4. 동적부하변동(dynamic loading) 실험**

단기간 유입부하량을 증가시킨 분해능 실험 이후에, 유입부하량이 빠르게 증가 또는 감소하는 조건에서 styrene 유출농도의 변화와 CO<sub>2</sub> 발생량을 측정하여 복합고분자담체의 특성을 파악하고자 동적부하변동실험을 수행하였다. 공기체류시간 0.5분, 유입 styrene 농도 140 ppm에서 안정적(pseudo-steady-state)으로 운전되던 복합고분자담체 바이오필터에 유입농도를 440 → 15 → 140 ppm으로 급격하게 변화시켰다. (Fig. 4) 유입 styrene 농도가 140에서 440 ppm으로 증가하면서 유출부 styrene 농도가 잠시 상승하였으나 바로 감소하여 100분 이후에는 안정적인 styrene 제거효율(약 95%)을 나타내어, 미생물의 생분해반응과 활성탄의 흡착반응이 동시에 작용하였다고 판단된다. 그러나 유입농도를 15 ppm으로

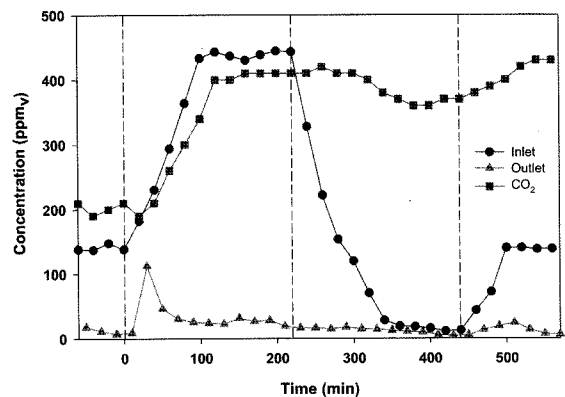


Fig. 4. Changes in styrene inlet and outlet concentrations and CO<sub>2</sub> evolution during the dynamic loading test at the gas residence time of 0.5 minute.

떨어뜨렸을 때에는 유출농도가 약간은 감소하였으나 7 ppm 수준을 유지하여 약 55%의 styrene 제거효율을 나타내었다. 유입농도의 감소에도 불구하고 styrene 제거율이 오히려 떨어진 것은, 전 단계에서 활성탄에 흡착된 styrene이 낮은 유입 농도에서 반대로 탈착되어 나왔기 때문이라 예측된다. 마지막으로 유입농도를 초기 140 ppm 수준으로 회복시켰을 때에도 유출부 styrene 농도가 약간은 증가하였으나 곧바로 정상상태를 회복하였다. 결과적으로 유입농도를 큰 폭으로 빠르게 변동시켜 주어도 90% 이상의 처리효율을 유지하여, 오염물질 유입량 및 농도의 변동이 큰 실제공정에도 복합고분자담체가 효과적으로 적용될 수 있음을 보여 준다.

동적부하 변동실험에서 styrene의 흡·탈착 반응과 미생물의 생분해반응을 CO<sub>2</sub> 측정으로 간접 확인하였다. 실험 시작 전의 초기조건에서 발생한 CO<sub>2</sub> 농도는 약 200 ppm 수준이었으나 styrene 제거량이 약 3배 증가한 후에는 약 410 ppm의 CO<sub>2</sub>가 발생하여, 기체상에서 제거된 styrene이 실제로 미생물에 의해 전부 분해된 것이 아니라 일부는 활성탄에 흡착되었다고 예측된다. 또한 유입 styrene 농도를 15 ppm으로 낮춘 후에도 발생 CO<sub>2</sub> 농도가 220분 동안 약간 감소하는데 그쳐, 전 단계 높은 농도의 styrene 처리 시 활성탄에 흡착되어 있던 styrene이 미생물에 의해 계속해서 분해되고 있기 때문일 것으로 추정된다. 따라서 본 연구에서 적용한 복합고분자담체는 변동부하 상태에서 제한적일 수밖에 없는 미생물 분해속도를 활성탄 흡착(또는 완충효과)에 의해 보완하여 생물학적 처리효과를 극대화시킬 수 있었다. 또한 활성탄에 흡착된 오염물질은 다음단계에서 미생물에 의해 분해되어, 활성탄 재생이 불필요한 유기적인 생물활성탄 작용이 가능하였다.

#### 4. 결론

본 연구에서는, 기존 바이오필터에서 나타나는 불안정한 또는 낮은 VOCs 처리효율 문제를 최소화 할 수 있도록, 미생물을 고분자물질에 고정화시킨 새로운 담체를 개발하였으며, 개발된 담체의 반응특성을 바이오필터 실험으로 확인하였다. 실험에 사용한 고분자물질은, 문헌에 제시된 고분자물질들의 특성과 제조방법을 바탕으로, 물리화학적, 미생물학적, 공학적으로 우수한 천연고분자물질인 alginate와 인공고분자물질인 PVA를 선정하였다. 또한 흡착/완충작용을 할 수 있는 분말활성탄과 고농도 미생물 배양액을 고분자물질과 배합하여 적절한 복합고분자담체가 형성되도록 하였다. 특히 고분자물질 응결과정에 일반적으로 쓰이는 CaCl<sub>2</sub>와 포화붕산용액 대신, Ca(OH)<sub>2</sub>와 붕산용액을 혼합하여 담체 형성과정에서 낮은 pH로 인한 미생물 활성도 저하가 최소화되도록 하였다.

회분실험 결과, 제조된 복합고분자담체는 활성탄의 흡착능력이나 미생물의 생분해속도의 감소 없이 대상 VOC인 styrene을 빠른 속도로 저감할 수 있었다. 복합고분자담체를 적용한 바이오필터 장기 운전 실험에서는 유입부하량 245 g/m<sup>3</sup>/hr에서도 95% 이상의 styrene 분해능을 나타내어, 문헌

에 제시된 styrene 최대분해능(30~140 g/m<sup>3</sup>/hr)을 초과하였다. 그러나 바이오필터 운전초기에 미생물 활성 회복기간 및 적응기간이 필요하였으며, 담체 제조 후 미생물 적응기간을 단축시키기 위한 방안이 요구되었다.

단기간 고농도로 유입되는 오염물질에 대한 복합고분자담체의 처리한계를 분해능 실험으로 확인하였는데, 최대 410 g/m<sup>3</sup>/hr의 유입 styrene 부하량 조건에서 388 g/m<sup>3</sup>/hr의 최대 분해능을 나타내었다. 따라서 고농도 오염물질이 단기간 유입되면 고정화된 활성미생물에 의한 생분해반응과 함께 담체에 첨가된 분말활성탄의 흡착반응에 의해 오염물질이 제거되었다. 동적부하변동 실험에서도 동일한 결과를 얻었는데, 유입농도를 큰 폭으로 빠르게 변동시켜 주어도 복합고분자담체는 90% 이상의 처리효율을 유지하였으며, 오염물질 유입농도가 낮아진 후에 활성탄에 흡착된 styrene이 미생물에 의해 분해됨을 확인하였다.

결과적으로 활성탄과 미생물을 고분자물질로 고정화하여, 장기간 사용 시 재생이 필요한 활성탄의 단점과 변동부하에 취약한 미생물반응의 단점을 동시에 최소화시켜, 생물학적 VOCs 저감효과를 극대화시킬 수 있었다. 이러한 실험결과는 본 연구에서 개발한 복합고분자담체의 우수한 흡착/분해 능력을 증명해 주며, 오염물질 유입량 및 농도의 변동이 큰 실제공정에도 적용 가능할 것으로 기대된다.

#### 사 사

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구(R01-2005-000-10675-0) 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

1. Van Groenestijin, J. W. and Hesselink, P. G. M., "Biotechniques for air pollution control," *Biodegradation*, **4**(4), 283~301(1993).
2. 이민규, 전평조, 이동환, 감상규, "활성탄/폴리우레탄 복합담체를 충전한 Biofilter에서 기상 Toluene의 제거," *공업화학*, **14**(7), 864~868(2003).
3. 김정훈, 박승한, 박철희, 박흥식, "유기고분자로 포괄 고정화된 Biomedia를 충전시킨 Biofilter에서 NH<sub>3</sub>와 H<sub>2</sub>S 처리특성 연구," *한국폐기물학회지*, **21**(3), 288~295(2004).
4. Lu, C.-J., Lee, C.-M., and Huang, C.-Z., "Biodegradation of chlorophenols by immobilized pure culture microorganisms," *Water Sci. Technol.*, **34**(10), 67~72(1996).
5. Jen, A. C., Wake, C., and Mikos, A. G., "Review : Hydrogels for cell immobilization," *Biotechnol. Bioeng.*, **50**(4), 357~364(1996).
6. Vogelsang, C., Wijffels, R. H., and Østgaard, K., "Rheological properties and mechanical stability of new gel-entrapment system applied in bioreactor," *Biotechnol. Bioeng.*, **70**(3), 247~253(2000).

7. Chan, W.-C. and Lu, M.-C., "A new type synthetic filter material for biofilter: poly(vinyl alcohol)/peat composite bead," *J. Appl. Polymer Sci.*, **88**(14), 3248~3255 (2003).
8. Zhou, G.-M. and Fang, H. H. P., "Anoxic treatment of low-strength wastewater by immobilized sludge," *Water Sci. Technol.*, **36**(12), 135~141(1997).
9. Moslemy, P., Guiot, S. R., and Neufeld, R. J., "Activated sludge encapsulation in gellan gum microbeads for gasoline biodegradation," *Biopro. Biosys. Eng.*, **26**(4), 197~204(2004).
10. Chen, K.-C. and Lin, Y.-F., "Immobilization of microorganisms with phosphorylated polyvinyl alcohol(PVA) gel," *Enzyme Microb. Technol.*, **16**(1), 79~83(1994).
11. Hashimoto, S. and Furukawa, K., "Immobilization of activated sludge by PVA-boric acid method," *Biotechnol. Bioeng.*, **30**(1), 52~59(1987).
12. An, M. and Lo, K. V., "Activated sludge immobilization using the PVA-alginate-Borate method," *J. Environ. Sci. Health*, **36**(1), 101~115(2001).
13. Djerbi, R., Dezenclous, T., Pauss, A., and Lebeault, J. M., "Removal of styrene from waste gas using a biological trickling filter," *Engi. Life Sci.*, **5**(5), 450~457 (2005).
14. Jung, I.-G. and Park, C.-H., "Characteristics of styrene degradation by *Rhodococcus pyridinovorans* isolated from a biofilter", *Chemosphere*, **61**(4), 451~456(2005).
15. Jang, J. H., Hirai, M., and Shoda, M., "Styrene degradation by *Pseudomonas* sp. SR-5 in biofilters with organic and inorganic packing material," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **65**(3), 349~355(2004).