

## 반응성 염료 제거를 위한 재생 가능한 흡착제로서 *Corynebacterium glutamicum* 바이오매스의 이용

원성욱 · 최순범 · 한민희 · 윤영상\*

전북대학교 환경화학공학부 및 공업기술연구센터  
561-756 전북 전주시 덕진구 덕진동 1가 664-14  
(2004년 12월 30일 접수, 2005년 5월 27일 채택)

## Utilization of *Corynebacterium glutamicum* Biomass as a Regenerable Biosorbent for Removal of Reactive Dyes from Aqueous Solution

Sung Wook Won, Sun Beom Choi, Min Hee Han and Yeoung-Sang Yun<sup>†</sup>

Division of Environmental and Chemical Engineering, Chonbuk National University,  
664-14, 1Ga, Duckjin-dong, Duckjin-gu, Jeonbuk 561-756, Korea  
(Received 30 December 2004; accepted 27 May 2005)

### 요 약

생체흡착은 염색폐수로부터 염료 제거를 위한 현재의 처리방법을 교체 또는 보충할 수 있는 유력한 대안이 되고 있다. 본 연구에서는 수용액으로부터 반응성 염료(Reactive Red 4, Reactive Blue 4)를 제거할 수 있는 생체흡착제로서 아미노산 발효공정에서 발생되고 있는 폐기물인 *Corynebacterium glutamicum* 바이오매스의 활용 가능성에 대해 평가하였다. 염료들의 흡착량은 용액 pH가 감소함에 따라 증가하였는데 이는 산성 pH에서 바이오매스의 표면 작용기는 (+)극성을 띠게 되어 반응성 염료의 (-)극성을 갖는 술포기(sulfonate group)와 결합하였기 때문인 것으로 사료된다. 접촉시간에 따른 생체흡착속도 실험을 통해 평형에 도달하는 시간은 약 10시간으로 평가되었다. 흡착평형의 수학적인 묘사를 위해 Langmuir 흡착 모델을 적용한 결과, Reactive Red 4, Reactive Blue 4의 최대흡착량은 pH 1에서 112.4 mg/g 및 263.16 mg/g이었으며, pH 3에서는 각각 71.94 mg/g 및 155.88 mg/g이었다.

**Abstract** – Biosorption is considered to be a promising alternative to replace or supplement the present methods for the treatment of dye-containing wastewater. In this study, the protonated biomass of *Corynebacterium glutamicum* was evaluated for its potential to remove two types of reactive dyes (Reactive Red 4, Reactive Blue 4) from aqueous solution. The uptakes of dyes were enhanced with decrease in the solution pH, which was likely because the biomass functional groups increased at acidic pH and the positively charged sites could bind the negatively charged sulfonate group (dye-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) of dye molecules. An equilibrium state was practically achieved in 10 hr. The Langmuir sorption model was used for the mathematical description of the sorption equilibrium. The maximum sorption capacities of *C. glutamicum* biomass for Reactive Red 4 and Reactive Blue 4 were estimated to 112.36 mg/g and 263.16 mg/g at pH 1, and 71.94 mg/g and 155.88 mg/g at pH 3.

**Key words:** Biosorption, *Corynebacterium glutamicum*, Waste Biomass, Reactive Dyes, Desorption

### 1. 서 론

최근 섬유 산업의 고품질화 및 다양한 수요에 의해 많은 양의 염색폐수가 발생하고 있으며, 상당한 양의 염료가 이들 염색폐수에 함유되어 배출되고 있다. 염색폐수는 소량의 잔여 염료의 농도에 의해서도 짙은 색깔을 나타내므로 민원의 대상이 되고 있으며, 수계에서는 햇빛을 차단함으로써 수중식물의 성장에 악영향을 미친다[1]. 또한, 대부분의 염료는 무독하지만 일부 염료는 발암성과 돌연변이

를 유발한다는 사실이 보고되기도 하였다[2]. 따라서 염색폐수의 색도 유발물질은 반드시 제거되어야 한다.

염색폐수의 주성분 중의 하나인 반응성 염료는 분자량(618-1221)이 비교적 큰 물질로서 생물학적 난분해성 오염물질이다. 염색폐수의 성상은 폐염물 및 염료의 종류 그리고 가공 공정에 따라 다양하다[3]. 반응성 염료는 섬유염색공정에 넓게 이용되고 있으며 염색공정에 사용된 염료 중 거의 50%는 염색에 사용되지 않고 폐수 내에 포함된 상태로 배출된다[4]. 2003년도 2/4분기 반응성 염료의 수요가 1996년 동기대비 21.6-34%의 증가율을 보이고 있으며, 계속되는 불황에도 불구하고 꾸준한 상승세를 유지하는 것으

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: ysyun@chonbuk.ac.kr

로 나타났다. 이처럼 반응성 염료의 사용 증가로 인한 다량의 염색폐수가 예상되기 때문에 이에 대한 적절한 처리방안이 모색되어야 할 것이다.

염색폐수 중의 염료를 제거하는 방법에는 화학적, 물리·화학적 및 생물학적 처리방법 등이 제시되고 있다. 화학적 처리방법으로는 대표적으로 염소계 산화법, 펜톤 시약법, 오존법 등을 들 수 있다[5]. 이런 처리방법은 화학적 슬러지를 발생하고 해로운 중간 생성물이 발생되며 운전비용이 비싸다는 단점이 있다. 생물학적 처리방법은 일반적으로 활성화된 호기성 미생물에 의해 유기물을 흡착 또는 분해시키는 활성슬러지 공정이 가장 많이 이용되고 있으나, 슬러지 발생량이 많고 침전조에서 고액분리가 잘 되지 않는 단점을 가지고 있다[6]. 그리고 염색폐수내의 염료는 대부분이 생물학적으로 분해하기 어려운 물질로 구성되어 있고 분해가 되더라도 독성물질을 생성할 수 있기 때문에 처리효율이 좋지 못하다[7]. 한편, 물리적 처리방법으로는 활성탄, 이온교환수지법, 막분리법 등이 있다. 이온교환수지법은 염료의 제거능력이 우수하지만 이온교환수지의 가격이 대단히 비싸고 일부 염료에 대해서만 흡착력이 우수하기 때문에 염색폐수 처리에 적용하는데 한계가 있다[5, 8]. 막분리법은 염료의 종류에 상관없이 제거하지만 분리 후에 남아있는 농축된 잔여물의 처리문제가 발생하고 초기 투자비가 많이 들고 또한 전처리 등의 공정이 복잡하다. 이 외에도 clogging의 가능성, 막 교체의 필요성과 같은 문제를 안고 있다. 한편, 흡착법은 폐수로부터 오염물질을 제거하는 효율과 경제적인 처리공정이 간단하여 경제적으로 실행할 수 있음이 증명되었기 때문에 여타의 방법에 비해 가장 타당성이 높은 방법으로 알려져 있다[9]. 그러나 흡착법에서 일반적으로 사용되는 활성탄은 가격이 비싸고 대부분 재생이 되지 않는다는 단점이 있다[5, 10]. 따라서 값이 싸면서 염료 흡착에 쉽게 이용할 수 있는 물질들에 대한 관심이 높아지고 있다. 죽은 미생물을 이온교환수지처럼 이용하여 대상물질을 제거하는 생체흡착기술은 비교적 최근에 시도되고 있는 기술임에도 불구하고 그 잠재력 때문에 많은 연구가 진행되고 있다[11-16].

생체흡착제의 원료로 사용되는 바이오매스는 조류, 박테리아, 곰팡이, 식물 등이 있으며, 특히 오렌지 껍질, 바나나 속, 목화 쓰레기, 쌀겨, 티크나무 수피, 크롬 슬러지, 사탕수수 속, 옥수수 속, 천연 점토, 벤토나이트 점토, 플라이 애시, 야자열매 송이 그리고 수증 식물과 같은 저가의 생체흡착제가 사용되고 있다[17-19].

염료 제거를 위한 좋은 생체흡착제로서 가져야 할 요건[20]은 (1) 염료에 대한 높은 친화력과 최대흡착량( $d_{max}$ )을 가져야 하고 (2) 저비용으로 재생이 가능해야 하며 (3) 흡착 및 탈착의 반복 재사용이 가능해야 하고 (4) 염색폐수의 성상에 따른 영향이 적어야 한다. 또한, (5) 모든 또는 가능한 한 다양한 반응성 염료에 대해 사용할 수 있어야 한다.

대부분 해양투기로 처리되고 있는 발효공정에서 발생되고 있는 발효폐기물인 *Corynebacterium glutamicum* 바이오매스를 재자원화할 수 있는 하나의 방안으로서, 본 논문은 염색폐수내의 염료를 제거하기 위한 생체흡착제로서의 가능성을 평가하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험재료

실험에 사용된 바이오매스는 대규모 발효공정에서 대량으로 배출되는 발효부산물로서 주성분은 아미노산을 생산하는 균주(*C. glutamicum*)의 바이오매스이다. 이 발효폐기물은 건조된 분말상태로 한국BASF(군산)에서 제공받았다. 모델 염료로서는 Sigma-Aldrich Korea에서 구매된 Reactive Red 4 (RR4)와 Reactive Blue 4 (RB4)가 이용되었다. 반응성 염료들의 화학구조는 Fig. 1에 나타내었고, 각 염료에 대한 물리적 특성들은 Table 1에 요약하였다.

### 2-2. 수소이온화된 바이오매스의 준비

가공되지 않은 바이오매스 1 kg과 증류수 1 l를 duran bottle에 넣고 교반기에서 2시간 동안 120 rpm으로 교반시킨 후 원심분리하여 (3,000 rpm) 상등액을 따로 제거하였다. 불순물이 제거된 바이오매스 1 kg은 1 N HNO<sub>3</sub> 수용액 2 l와 120 rpm으로 교반시켜 바이오매스 표면의 작용기를 수소이온화시켰다. 그리고 수소이온화된 바이오매스는 증류수로 3회 세척한 후 오븐에서 60 °C로 24시간 동안 건조시켰다. 건조된 바이오매스는 잘게 부수어 분말로 만들어 테시케이터 안에 보관하였으며, 모든 실험은 수소이온화된 바이오매스가 이용되었다[21].

### 2-3. 접촉시간의 영향

흡착과정이 평형에 도달하는 시간을 확인하기 위하여 접촉시간에 따라 염료 흡착 성능을 분석하였다. 실험은 50 mL 튜브에 1,000 mg/L 염료수용액 20 mL을 넣고 pH 3으로 맞추고, 또 다른 튜브에 증류수 20 mL와 바이오매스 20 g/L을 넣고 pH 3으로 맞추었다. 두 개의 튜브를 혼합하는 시점을 시작으로 하였고 현탁액의 염료 농도는 500 mg/L가 되었다. 일정한 시간 간격으로 샘플링을 하여 접촉시간에 따른 바이오매스에 의한 염료의 흡착을 관찰하였다. 각 샘플들은 원심분리시킨 후 증류수로 10-100배 희석하여 분석하였다.

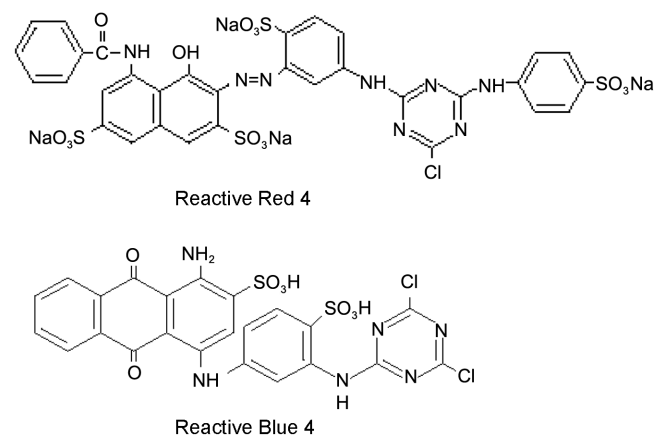


Fig. 1. Chemical structures of reactive dyes.

Table 1. General characteristics of reactive dyes used

Dye	Mol. formula	Mol. weight	Color index #	Dye content (%)	$\lambda_{max}$ (nm)
RR4	C <sub>32</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>8</sub> O <sub>14</sub> S <sub>4</sub> ·4Na	995.23	18105	50	517
RB4	C <sub>23</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	637.44	61205	35	595

## 2-4. pH의 영향

생체흡착의 pH 의존성을 이해하는데 도움이 되는 염료흡착량과 최종 pH의 평형관계(pH edge)를 알아보기 위하여 pH edge 실험을 수행하였다. 실험은 여러 개의 50 mL 튜브에 500 mg/L 염료수용액 40 mL과 바이오매스 10 g/L씩을 각 튜브에 넣고 1 N NaOH 또는 1N HNO<sub>3</sub>를 이용하여 pH를 1에서 12까지 다르게 조정하였다. 그리고 pH가 조정된 튜브들은 20±2 °C의 상온에서 24시간 동안 160 rpm에서 교반시켰다. 흡착평형에 도달한 후 최종 pH를 측정하였으며, 액상에 남아 있는 염료의 농도는 원심분리 후 분광광도계(UVmini-1240, Shimadzu, Kyoto, Japan)를 이용하여 측정하였다.

## 2-5. 등온흡착 실험

바이오매스의 염료 흡착 성능을 비교평가하기 위해서는 등온흡착(isotherm) 곡선이 필요하다. 이 실험은 온도와 pH를 일정하게 유지시키고 다양한 염료 농도에서 염료 흡착량을 측정하는 실험이다. 실험은 여러 개의 50 mL 튜브에 바이오매스 0.4 g과 염료 초기 농도를 50 mg/L에서 5,000 mg/L로 달리한 염료수용액 40 mL씩을 넣고 각 튜브의 pH를 특정한 값으로 일정하게 하였다. 각 튜브는 20±2 °C의 상온에서 24시간 동안 160 rpm에서 교반시켰다. 흡착실험이 진행되는 동안 pH를 관찰하면서 1 N NaOH 또는 1 N HNO<sub>3</sub> 수용액을 이용하여 용액의 pH를 일정하게 조절하였다. 흡착이 평형에 도달한 후, 염료의 잔류 농도는 pH의 영향을 알아보는 실험에서와 같은 방법으로 분석하였다.

## 2-6. 염분의 영향

일반적으로 염색과정에서 반응성 염료의 용해도를 낮추어 염색 효율을 높일 수 있도록 고농도의 염분이 사용된다. 주로 NaCl이 사용되며 이 결과로 인해 염색이 끝난 후에 발생하는 폐수에는 많은 양의 염분이 포함되어 있다. 따라서 고농도의 염분이 생체흡착제에 의한 염료 흡착시 방해요인으로 작용하는지에 대한 평가를 하였다. 실험은 여러 개의 튜브에 500 mg/L의 RR4 염료농도 40 mL과 바이오매스 10 g/L씩을 넣고 NaCl의 농도를 0.05 M씩 증가시켜 0 M에서 0.3 M까지 튜브에 넣고 각 튜브는 pH 2로 조정하였다. 각 튜브는 20±2 °C의 상온에서 24시간 동안 160 rpm으로 교반시켰다. 흡착 실험이 진행되는 동안 pH의 재조정과 흡착이 평형에 도달한 후의 염료 잔류 농도 분석은 등온흡착 실험과 같은 방법으로 이루어졌다.

## 2-7. 탈착 실험

실험은 탈착 효율을 평가하기 위하여 수행되었으며, 염료가 흡착된 바이오매스는 3,000 rpm에서 원심분리 시킨 후 상등액은 제거하였고 남아 있는 바이오매스 10 g/L에 증류수 40 mL을 넣고 수용액의 pH를 10으로 조정하였다. 그리고 흡착실험과 동일한 조건에서 교반시킨 후 바이오매스로부터 탈착된 염료의 농도를 분광광도계를 이용하여 분석하였다. 탈착 효율은 식 (1)를 사용하여 계산하였다.

$$\text{탈착효율(\%)} = \frac{\text{탈착된 염료의 양(mg)}}{\text{초기흡착된 염료의 양(mg)}} \times 100 \quad (1)$$

## 2-8. 잔류 염료농도의 분석

분광광도계로 측정한 값과 염료의 농도 사이에는 Fig. 2와 같은 직선의 방정식이 성립하였다(RR4; 농도=36.9875\*흡광도-0.0260,

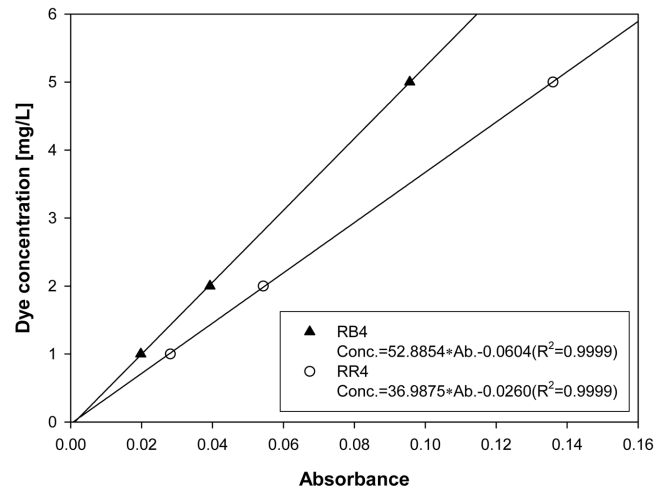


Fig. 2. Calibration curves of reactive dyes. RR4 (○), RB4 (▲).

$R^2=0.9999$ , RB4; 농도=52.8854\*흡광도-0.0604,  $R^2=0.9999$ ). 수용액에 남아 있는 잔류 염료농도는 분광광도계를 이용하여 RR4와 RB4의 최대파장인 517과 595 nm에서 측정하였으며 calibration curve의 범위 내에서 이루어졌다. 바이오매스에 흡착된 염료의 양은 식 (2)을 사용하여 계산하였다.

$$q = \frac{V_0 C_0 - V_f C_f}{M} \quad (2)$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 접촉시간의 영향

일정한 염료 농도에서 시간에 따라 바이오매스에 염료가 흡착되는 형태는 Fig. 3과 같다. Fig. 3에서 알 수 있듯이, 두 개의 반응성 염료가 흡착평형에 도달하는 데는 10시간 이내에 이루어졌다. 따라서 본 연구에서 이루어진 모든 실험은 흡착평형에 걸리는 시간을 고려하여 충분히 교반이 이루어지도록 24시간 이상의 접촉시간을 두고 수행하였다.

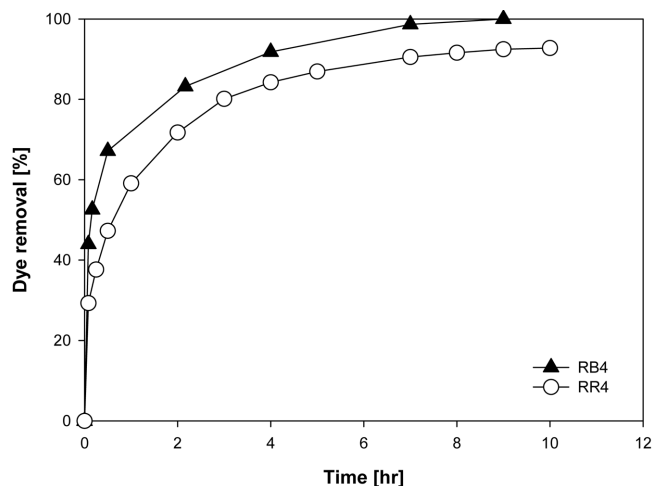


Fig. 3. Effect of contact time on the removal of reactive dyes. RR4 (○), RB4 (▲).

Fig. 3에서 보듯이, 바이오매스에 50% 정도의 염료가 흡착하는데 걸리는 시간은 1시간도 채 걸리지 않았지만 그 이후에는 염료가 서서히 흡착되면서 많은 시간이 소요되는 것을 확인할 수 있었다. 이런 현상은 1시간까지는 빠른 속도로 바이오매스의 표면에서 염료가 흡착하는 것으로 보이며, 그 이후에는 바이오매스 내부로의 느린 확산에 의해 염료흡착이 서서히 이루어지는 것으로 보인다.

### 3-2. pH의 영향

수용액의 pH값은 흡착과정을 조절하는 중요한 변수가 된다. 바이오매스가 염료를 흡착할 때의 pH 영향은 Fig. 4에 나타내었다. 두 반응성 염료(RR4와 RB4)는 모두 pH가 감소할수록 흡착량이 증가하였고 pH 1-3 부근에서 50 mg/g의 최대흡착량을 보였다. 하지만, RB4의 경우 pH 5-6부근에서는 흡착량이 36-30 mg/g, 중성이상에서는 20 mg/g 이하로 감소하였다. 또한, RR4는 중성이상에서는 전혀 흡착이 되지 않았다.

pH의 영향은 바이오매스의 염료흡착자리와 증류수에 녹아있는 염료 분자와의 관계로부터 이해할 수 있다. 수소이온농도가 증가할수록 바이오매스는 (-)극성을 띤 흡착자리가 줄어들고 반면에 (+)극성을 띤 흡착자리는 증가한다. 그리고 반응성 염료는 증류수에 해리되면 숏폰기는 (-)극성을 띤다. 따라서 바이오매스의 (+)극성을 띤 흡착자리와 (-)극성을 띤 염료 분자는 정전기적 인력에 의해 결합할 수 있게 된다. 반대로 pH가 증가하면 바이오매스의 (+)극성은 줄어들고 대신 (-)극성이 증가하므로 바이오매스와 결합하는 염료의 흡착량은 감소하게 된다. 하지만, RR4의 경우는 높은 pH에서도 일부 바이오매스에 흡착되었다. 바이오매스와 염료간의 주요 기작은 극성에 의한 정전기적 인력으로 보인다. 이는 Fu와 Viraraghavan[22]이 보고한 fungal biomass에 수중에서 음이온을 갖는 Acid Blue 29가 흡착되는 주요 기작과 동일한 것으로 사료된다.

### 3-3. 생체흡착 등온곡선

Langmuir 흡착모델은 생체흡착 평형을 묘사하는데 자주 이용된다. Langmuir 흡착등온곡선은 다음과 같은 2가지 가정을 바탕으로 한다. 첫째, 바이오매스 표면 흡착점에는 한 분자의 염료만 흡착되며, 다른 염료 분자가 더 이상 흡착되지 못한다. 둘째, 모든 흡

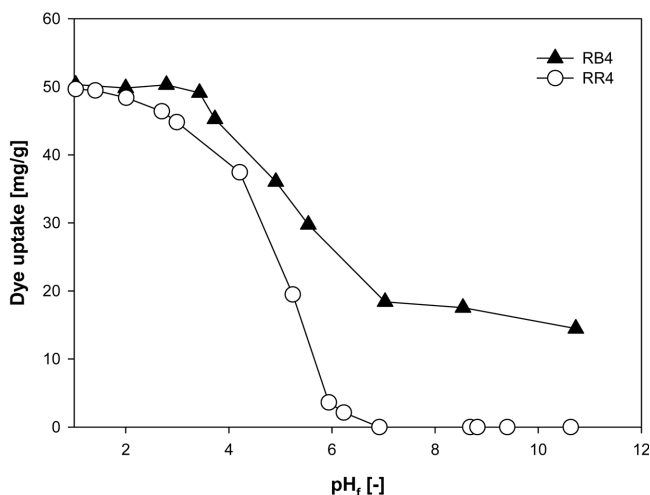


Fig. 4. Effect of pH on reactive dyes biosorption. RR4 (○), RB4 (▲).

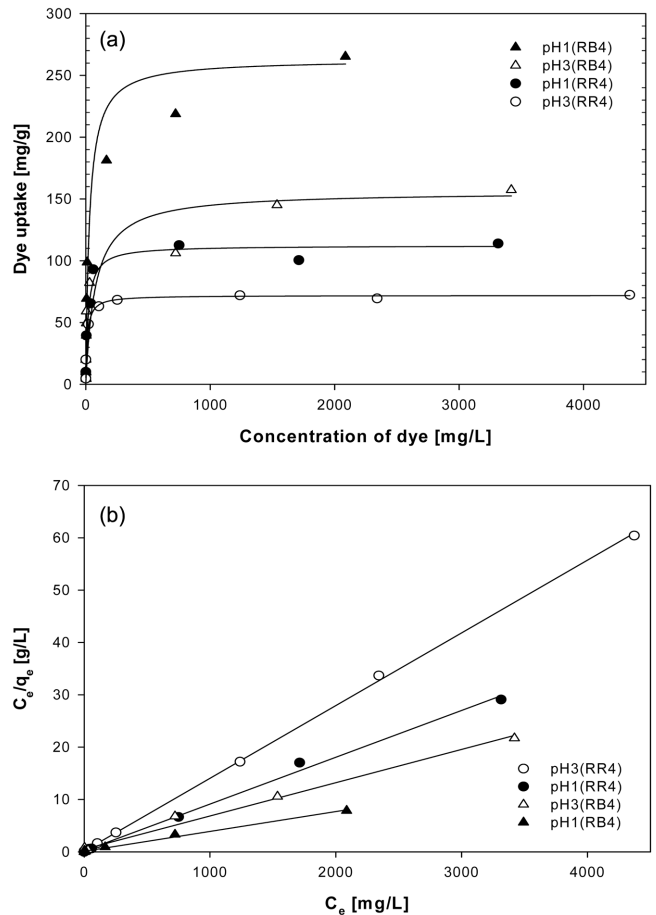


Fig. 5. (a) Isotherms of reactive dyes biosorption at different solution pHs. The lines were produced by the Langmuir model. (b) Linearized Langmuir isotherms for the biosorption of reactive dyes. RR4: pH 1 (●), pH 3 (○), RB4: pH 1 (■), pH 3 (□).

Table 2. Estimated parameters of Langmuir model

Dye	pH [-]	$a \times 10^{-2}$ [L/mg]	K [L/g]	$R^2$	$q_{max}$ [mg/g]
RR4	1	4.77	5.356	0.996	112.40
	3	7.93	5.705	0.999	71.94
RB4	1	3.36	8.834	0.995	263.16
	3	1.31	2.042	0.991	155.88

착점에서의 에너지 상태는 동일하며, 흡착된 분자 사이에는 상호작용이 없다.

Langmuir 흡착식은 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$q_e = \frac{KC_e}{1 + aC_e} \quad (3)$$

Langmuir 상수 K와 a는 식 (4)와 같이 선형화하여 추정하였다.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K} + \frac{a}{K} C_e \quad (4)$$

K와 a는 Fig. 5(b)로부터  $C_e/q_e$  대  $C_e$ 로 도식화함으로써 기울기  $a/K$ 와 절편  $1/K$ 를 통해서 계산할 수 있고, 이론적으로  $q_{max}$ 는  $K/a$ 와 같기 때문에 계산할 수 있다[23].

이와 같이 추정된 등온곡선의 매개변수들인  $K$ 와  $a$ , 최대흡착량  $q_{\max}$ 는 Table 2에 나타내었다. 최대흡착량은 염료의 종류와 pH에 따라 다르게 나타났다. RR4와 RB4는 pH 1에서 112.36 mg/g과 263.16 mg/g을 pH 3에서는 71.94 mg/g과 155.88 mg/g의 최대흡착량을 보였다.  $R^2$ 의 값이 모두  $>0.99$ 이므로 본 연구에서 얻은 평형 데이터들은 Langmuir 식에 잘 맞는다고 볼 수 있다. 또한, 본 실험에 사용된 *C. glutamicum* 바이오매스는 Netpradit 등[24]이 보고한 metal hydroxide 슬러지를 이용한 반응성 염료의 최대흡착량 48-62 mg/g과 Morais 등[25]이 보고한 유칼립투스 나무껍질로 Remazol BB를 흡착시켰을 때 얻은 최대흡착량 34.1 mg/g보다 반응성 염료에 대해 높은 친화력과 최대흡착량을 보였다.

### 3-4. 염분의 영향

염색폐수에는 과량의 염분이 포함되어 있기 때문에 바이오매스에 의한 염료 흡착실험에서 염분의 영향을 고려하였다. 바이오매스가 반응성 염료를 흡착할 때에 염분의 영향을 보여주는 결과는 Fig. 6에 나타내었다. 바이오매스에 의한 염료 흡착에서 Gong 등[26]의 논문에서는 염료분자량이 작을수록 더 큰 이온세기를 받는다고 언급하였지만 본 바이오매스는 염료의 분자량에 관계없이 이온의 영향을 받지 않았다. 이것은 용액 중의  $Cl^-$  이온은 염료 분자의  $SO_3^-$ 에 비해 바이오매스의 (+)극성 기능기에 친화력이 매우 낮다는 것을 의미한다. 따라서 *C. glutamicum* 바이오매스는 염분이 포함된 실제폐수에서도 흡착능의 저하 없이 생체흡착제로서 사용할 수 있음을 알 수 있다.

### 3-5. 탈착 실험

염색폐수에 포함된 염료를 제거하기 위한 좋은 흡착제가 되기 위해서는 염료를 흡착하고 있는 바이오매스로부터 염료를 쉽게 탈착할 수 있어야 한다. 그렇지 않으면 염색폐수가 처리된 후 염료를 함유한 폐기물이 발생하여 이를 처리하기 위한 방안이 또다시 필요하게 된다.

보고에 의하면 유칼립투스 나무껍질[25], 사탕수수[27]와 같은 물질을 이용한 생체흡착제들은 쉽게 재생이 되지 않으며, 개구리밥[15]

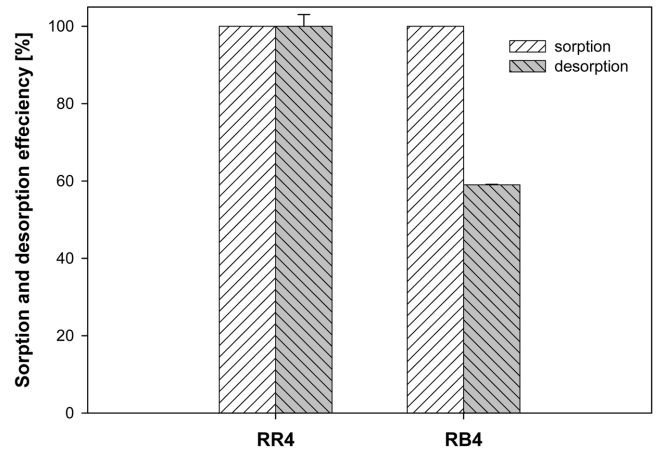


Fig. 7. Efficiency of desorption of reactive dyes. The sorption was carried out at pH 1 and the desorption at pH 10.

의 경우 탈착하지 않고 건조 후 소각하는 방법이 제시되고 있다. 그러나 지금까지 발표된 대부분의 논문들은 생체흡착제의 흡착성능만 평가했을 뿐 재생에 대한 평가는 거의 이뤄지지 않았다[2, 27, 28, 29, 30].

본 연구에서는 RR4와 RB4가 흡착된 바이오매스를 재생하기 위하여 용액의 pH를 조절하는 간단한 방법을 시도하였다(Fig. 7). 왜냐하면, 중성 이상의 pH에서 반응성 염료의 흡착은 거의 무시할만하였기 때문이다(Fig. 4). 각각의 반응성 염료의 탈착효율을 보면, RR4의 경우 100%의 탈착을 보였지만 RB4의 경우 60% 수준의 탈착 효율을 보였다. 그 이유는 pH의 영향에 대한 실험결과(Fig. 4)를 볼 수 있듯이, pH 10에서도 생체흡착제는 일부의 RB4를 흡착하기 때문이다. 따라서 탈착이 되지 않고 남아있는 RB4를 효과적으로 탈착시킬 수 있는 방법에 대한 연구가 필요하다. 그러나 *C. glutamicum* 바이오매스는 단순한 pH 조정만으로 60~100%의 재생이 가능하다는 사실에 주목한다.

## 4. 결 론

발효부산물인 *C. glutamicum* 바이오매스를 수소이온화시킴으로써 제조된 생체흡착제에 대하여 반응성 염료인 RR4와 RB4에 대한 흡착 및 탈착 성능을 평가한 결과 다음의 결론을 내릴 수 있다.

- (1) 바이오매스에 의한 염료 흡착은 pH 1-3 부근에서 최적의 흡착량을 보였고, 중성이상에서는 최저의 흡착량을 보였다.
- (2) 흡착이 평형에 도달하는데 걸리는 시간은 RR4와 RB4 모두 10시간 이내에 이루어졌다.
- (3) 염분의 농도를 0 M에서 0.3 M까지 변화시켰을 때, RR4와 RB4의 흡착성능에는 영향을 미치지 않았다.
- (4) Langmuir 모델에 의해 계산된 최대흡착량은 pH가 1인 경우 RR4와 RB4는 112.4 mg/g과 263.16 mg/g이었고 pH 3인 경우는 71.94 mg/g과 155.88 mg/g이었다.
- (5) RR4가 흡착된 바이오매스는 100% 탈착되었으며, RB4가 흡착된 바이오매스는 60% 탈착되었다.

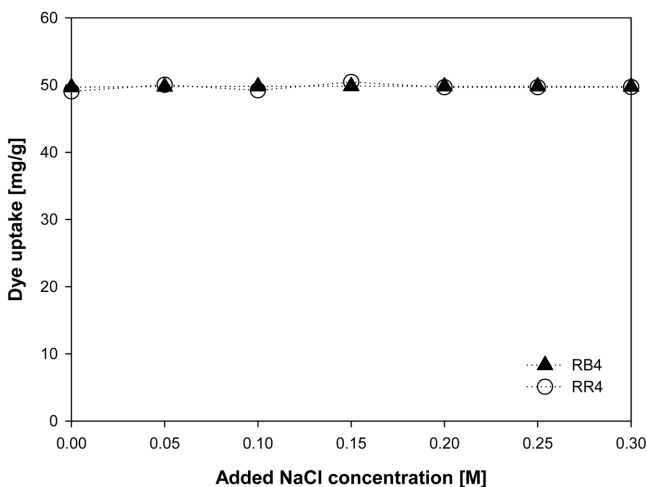


Fig. 6. Effect of salt concentration on the uptake of reactive dyes. The solution pH was controlled at pH 2 and initial reactive dye concentration was 500 ppm. RR4 (○), RB4 (▲).

## 감 사

본 연구는 한국과학재단 지정 차세대바이오환경기술연구센터(AEBRC) 및 기초과학연구사업(R08-2003-000-10987-0)에 의해 지원되었으며 이에 감사드립니다.

## 사용기호

- a : Langmuir constant [L/mg]  
 K : Langmuir constant [L/g]  
 $C_e$  : equilibrium concentration of dye in solution after biosorption [mg/L]  
 $C_0, C_f$  : initial and final concentrations of reactive dyes [mg/L]  
 M : weight of biomass [g]  
 q : sorbed dye amount [mg/g]  
 $q_e$  : sorbed dye at equilibrium [mg/g]  
 $V_0, V_f$  : initial and final volumes [mL]

## 참고문헌

- McMullan, G., Meehan, C., Conneely, A., Kirby, N., Robinson, T., Nigam, P., Banat, I. M., Marchant, R. and Smyth, W. F., "Microbial Decolourisation and Degradation of Textile Dyes," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **56**(1-2), 81-87(2001).
- Mittal, A. K. and Gupta, S. K., "Biosorption of Cationic Dyes by Dead Macro Fungus *Fomitopsis Carnea*: Batch Studies," *Wat. Sci. Technol.*, **34**(10), 81-87(1996).
- Han, M.-H., Kim, B.-S. and Ban, M.-H., "Adsorption of the Reactive Dyes on Aqueous Solutions and the Changes of THM-FPs Using Activated Carbon Fiber," *J. Korean Soc. Wat. Wastewater.*, **17**(1), 145-155(2003).
- Netpradit, S., Thiravetyan, P. and Towprayoon, S., "Evaluation of Metal Hydroxide Sludge for Reactive dye Adsorption in a Fixed-Bed Column System," *Wat. Res.*, **38**(1), 71-78(2004).
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. and Nigam, P., "Remediation of Dyes in Textile Effluent: a Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative," *Biores. Technol.*, **77**(3), 247-255(2001).
- Carliell, C. M., Barclay, S. J. and Buckley, C. A., "Treatment of Exhausted Reactive Dye Bath Effluent Using Anaerobic Digestion: Laboratory and Full Scale Trials," *Wat. SA*, **22**(3), 225-233(1996).
- Zümriye, A., "Application of Biosorption for the Removal of Organic Pollutants: a Review," *Process Biochem.*, **40**(3-4), 997-1026(2005).
- Slokar, Y. M. and Majcen Le Marechal, A., "Methods of Decoloration of Textile Wastewaters," *Dyes Pigm.*, **37**(4), 355-356(1999).
- Choy, K. K. H., McKay, G. and Porter, J. F., "Sorption of Acid Dyes from Effluents Using Activated Carbon," *Resour. Conserv. Recycl.*, **27**(1-2), 57-71(1999).
- Fu, Y. and Viraraghavan, T., "Fungal Decolorization of dye Wastewaters: a Review," *Biores. Technol.*, **79**(3), 251-262(2001).
- Won, S. W., Choi, S. B., Chung, B. W., Park, D., Park, J. M. and Yun, Y.-S., "Biosorptive Decolorization of Reactive Orange 16 Using Waste Biomass of *Corynebacterium glutamicum*," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**(24), 7865-7869(2004).
- Yun, Y.-S., "Characterization of Functional Groups of Protonated *Sargassum polycystum* Biomass Capable of Binding Protons and Metal Ions," *J. Microbiol. Biotechnol.*, **14**(1), 29-34(2004).
- Yun, Y.-S. and Volesky, B., "Modeling of Lithium ion Interference in Cadmium Biosorption," *Environ. Sci. Technol.*, **37**(16), 3601-3608(2003).
- Yun, Y.-S., Park, D., Park, J. M. and Volesky, B., "Biosorption of Trivalent Chromium on the Brown Seaweed Biomass," *Environ. Sci. Technol.*, **35**(21), 4353-4358(2001).
- Park, D., Yun, Y.-S. and Park, J. M., "Reduction of Hexavalent Chromium with the Brown Seaweed *Ecklonia* Biomass," *Environ. Sci. Technol.*, **38**(18), 4860-4864(2004).
- Park, D., Yun, Y.-S., Cho, H. Y. and Park, J. M., "Chromium Biosorption by Thermally Treated Biomass of the Brown Seaweed, *Ecklonia* sp.," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**(26), 8226-8232(2004).
- Waranusantigul, P., Pokethitiyook, P., Kruatrachue, M. and Upatham, E. S., "Kinetics of Basic Dye (Methylene Blue) Biosorption by Giant Duckweed (*Spirodela polyrrhiza*)," *Environ. Poll.*, **125**(3), 385-392(2003).
- Özacar, M. and Ayhan Sengil, I., "A Kinetic Study of Metal Complex Dye Sorption Onto Pine Sawdust," *Process Biochem.*, **40**(2), 565-572(2005).
- Ho, Y.-S., Chiang, T.-H. and Hsueh Y.-M., "Removal of Basic Dye from Aqueous Solution Using Tree Fern as a Biosorbent," *Process Biochem.*, **40**(1), 119-124(2005).
- Silke, K., Anja, K. and Martin, J., "Anion Exchange Resins for Removal of Reactive Dyes from Textile Wastewaters," *Wat. Res.*, **36**(19), 4717-4724(2002).
- Choi, S. B. and Yun, Y.-S., "Lead Biosorption by Waste Biomass of *Corynebacterium glutamicum* Generated from Lysine Fermentation Process," *Biotechnol. Lett.*, **26**(4), 331-336(2004).
- Fu, Y. and Viraraghavan, T., "Dye Biosorption Sites in *Aspergillus Niger*," *Biores. Technol.*, **82**(2), 139-145(2002).
- Gulnaz, O., Kaya, A., Matyar, F. and Arikian, B., "Sorption of Basic Dyes from Aqueous Solution by Activated Sludge," *J. Hazard. Mater.*, **108**(3), 183-188(2004).
- Netpradit, S., Thiravetyan, P. and Towprayoon, S., "Application of 'waste' Metal Hydroxide Sludge for Adsorption of Azo Reactive Dyes," *Wat. Res.*, **37**(4), 763-772(2003).
- Morais, L. C., Freitas, O. M., Goncalves, E. P., Vasconcelos, L. T. and Gonzalez, C. G., "Reactive Dyes Removal from Wastewater by Adsorption on Eucalyptus Bark," *Wat. Res.*, **33**(4), 979-988(1999).
- Gong, R., Ding, Y., Li, M., Yang, C., Liu, H. and Sun, Y., "Utilization of Powdered Peanut Hull as Biosorbent for Removal of Anionic Dyes from Aqueous Solution," *Dyes Pigm.*, **64**(3), 187-192(2005).
- McKay, G., El Geundi, M. and Nassar, M. M., "Equilibrium Studies During the Removal of Dyestuffs from Aqueous Solutions Using Bagasse Pith," *Wat. Res.*, **21**(12), 1513-1520(1987).
- Nassar, M. M., Hamoda, M. F. and Radwan, G. H., "Adsorption Equilibria of Basic Dyestuff onto Palm-Fruit Bunch Particles," *Wat. Sci. Technol.*, **32**(11), 27-32(1995).
- Nassar, M. M., "Intraparticle Diffusion of Basic Red and Basic Yellow Dyes on Palm Fruit Bunch," *Wat. Sci. Technol.*, **40**(7), 133-139(1999).
- Low, K. S., Lee, C. K. and Tan, K. K., "Biosorption of Basic Dye by Water Hyacinth Roots," *Biores. Technol.*, **52**(1), 79-83(1995).