韓國環境科學會誌 第4卷(第3號), 295~301, 1995
J. of the Korean Environmental Sciences Society

고정화 *Thiobacillus neapolitanus* R-10를 이용한 유황계 악취물질의 연속제거

원 용 돈 · 박 상 보 · 이 원 구* · 류 병 호** · 송 승 구***

부산공업대학교 고분자공학과, *부산 환경보건연구원,
**경성대학교 식품공학과, ***부산대학교 화학공학과
(1994년 10월 10일 접수)

Continuous Deodorization of Malodorous Sulfur Compounds Using Immobilized *Thiobacillus neapolitanus* R-10

Yong-Don Weon, Sang-Bo Park, Won-Koo Lee*,
Beung-Ho Ryu** and Seung-Koo Song***

Dept. of Poly. Eng., Pusan National University of Technology,
**Public Health & Environ. Inst. of Pusan,*
***Dept. of Food Sci. and Technol., Kyungsung University,*
****Dept. of Chem. Eng., Pusan National University*
(Manuscript receive 10 October 1994)

Abstract

Continuous deodorization of malodorous sulfur compounds by *Thiobacillus neapolitanus* R-10 immobilized onto a polypropylene pellet was studied using a column reactor at 30℃. The maximum amounts of immobilized cells was 5.3 g/*l* polypropylene with 5×7.5mm in pellet size, and the amounts of immobilized cells in the higher part of the column was as twice as in the lower part. The optimum pH and temperature for removal of dimethyl sulfide were 6.0 and 30℃, respectively. When 5-20 μl/*l* of hydrogen sulfide and methylmercaptan were employed 98% of removal efficiency were achieved. In contrast, lower concentrations of dimethyl sulfide and dimethyldisulfide should be supplied to meet satisfactory deodorization efficiency. The immobilized cell column was successfully operated for the deodorization of mixture of sulfur compounds over 15 days without significant loss of initial activity achieving high efficiency.

Key Words : Deodorization, malodorous sulfur compounds, *Thiobacillus neapolitanus* R-10

1. 서 론

악취는 감각 수용기를 매개로 하는 감각공해로써 그 심각성은 인식되지만 그 방지대책은 수질이나 대기오염의 방지 대책에 비하여 대단히 미비한 실정이다. 지금까지 개발되어 있는 악취의 탈취법으로는 약물세정법, 연소법, 흡착법 및 오존법 등이 있으나, 이들 방법은 2차적인 악취를 유발하거나 폐액을 발생시켜 약품 및 관리비 등의 고정 처리비를 요구하는 문제점이 지적되어 이를 개선하기 위한 방법의

하나로 생물학적 처리법이 많이 이용되고 있다(金川貴博, 1989).

일반적인 미생물에 의한 탈취장치에서는 탈취중에 많은 종류의 미생물이 혼입되어 탈취효율을 저하시키기 쉬우므로 장치내의 각종 미생물을 기능적으로 제어하기가 사실상 불가능하였다. 따라서 미생물을 활발히 생육할 수 있도록 환경이 조성되고 미생물 특유의 특성이 이용될 수 있는 장치의 개발이 요구되어 왔다.

Pomeroy가 개발한 토양 탈취법은 주조공장, 도장공장 및 비료공장에 실제로 적용되어 효과적으로 이용된 바 있다(Permeroy, 1957). 그러나 이 공법은 넓은 설치면적이 요구되고 야생 미생물에 의하여 악취가 제거되기 때문에 효율이 낮다. 이런 점을 보완할 목적으로 고안된 장치가 생물학적 흡착법을 이용한 미생물 충전탑이며, 최근 이에 대한 연구가 집중적으로 이루어지고 있다.

Furusawa와 Hirai등은 섬유상 토탄으로 만들어진 생물여과막으로 휘발성 유황함유 악취물질의 제거를 시도하였고(Furusawa *et al.*, 1984; Hirai *et al.*, 1990), Cho 등은 분뇨 슬러지를 접종한 생물여과막으로 DMS을 제거하였으며(Cho *et al.*, 1991), *Thiobacillus thioparus* DW 44로 악취기체를 효과적으로 제거하였다(Cho *et al.*, 1991).

한편 충전탑 방식의 탈취제거는 담체를 원통형 반응기에 충진하여 여기에 미생물이 다량 함유된 폐수나 활성오니를 충전물에 부착시키게 되면 악취가 통과하는 동안 충전물에 부착된 미생물을 이용하여 악취물질을 제거하는 방법인데, 현재 일본에서는 하수처리장 및 분뇨처리장 등에 광범위하게 이용되고 있다(福山丈二 등, 1974; 黑澤俊彦 등, 1988). 이와같은 충전탑 방식의 생물학적 처리를 효율적으로 운용하기 위해서는 유황 함유 악취물질을 제거하는 미생물을 선별하는 연구가 우선적으로 이루어져야 한다. Tanji 등은 활성오니에서 악취성분을 제거하는 *Thiobacillus thioparus*를 순수 분리하여 고정상에 부착시키는 충전탑 방식에 의하여 효과적인 악취제거가 가능하였다고 보고하였으며(Tanji *et al.*, 1989), Kanagawa와 Mikami는 오염된 악취물질에서 분리한 *Thiobacillus thioparus* TK-m을 이용하여 여러가지 유황계 악취물질을 제거한 바 있다(Kanagawa and Mikami, 1989).

본 연구에서는 hydrogensulfide(H_2S), methylmercaptan (MM), dimethylsulfide(DMS) 및 dimethyldisulfide (DMDS) 등의 악취를 유발하는 유황화합물을 효율적으로 제거하기 위하여 저자들이 직접 분리한 *T. neapolitanus* R-10를 고정화한 column형 반응기를 통해 연속적으로 탈취실험을 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 미생물

본 연구에서 사용된 균주는 부산시 북구 사상에 위치한 분뇨처리장의 활성오니에서 직접 분리한 *T. neapolitanus* R-10을 사용하였다.

2.2 미생물 배양

$Na_2S_2O_3$ 8g, KH_2PO_4 2g, K_2HPO_4 2g, Na_2CO_3 0.4g, NH_4Cl 0.4g, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.2g 과 미량의 무기질 혼합액 2ml를 증류수 1 *l*에 녹여서 제조한 기본배지에 비타민 혼합액(5ml/*l*)을 첨가한 basal vitamin medium(BVM), 또는 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 대신에 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 0.2g과 미량의 무기질 혼합액(1ml/*l*)을 첨가한 basal mineral medium(BMM) 배지 200 ml을 함유한 500 ml 플라스크를 이용하여 30℃에서 5일간 배양하였다.

2.3 시약

MM과 H_2S는 Takachiho Co.(일본)로 부터 공급받았고, DMS와 DMDS는 Sigma Co.의 제품을 사용하였다. 실험에 사용된 유황화합물의 농도는 H_2S 8,500 ppm, MM 20,200 ppm, DMS 8,000 ppm 그리고 DMDS 8000 ppm이 되도록 질소기체로 희석하였다. 기타시약은 특급시약을 사용하였다.

2.4 분석

H_2S, MM, DMS 및 DMDS 등은 gas chromatography(Shimatzu GC-4BM)로 측정하였

으며, 황산이온 농도는 ion chromatographic analyzer IC 500 (Yokokawa-Hokushin Electronic Co.)를 이용하여 정량하였다. 단백질은 buvine serum albumin을 표준물질로 이용하여 Lowry법 (Lowry *et al.*, 1951)에 의해 정량하였다.

2.5 실험장치

내경 100mm, 길이 1200mm의 아크릴제 원통을 탈취용 반응기로 사용하였고, 반응기 외벽에 water jacket을 설치하여 탈취반응 중에 일정온도를 유지하게 하였다. 유황을 함유한 악취기체는 유량조절 밸브를 통하여 반응기 하부로부터 공급하였다(Fig. 1).

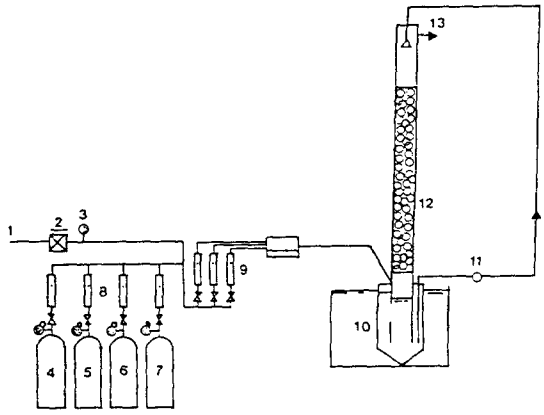

Fig. 1. Experimental appratus for the continuous deodorization of malodorous sulfur compounds by immobilized *T. neapolitanus* R-10.

1: Air, 2: regulator, 3: pressure gauge,
4: H_2S cylinder, 5: methylmercaptan cylinder,
6: dimethylsulfide cylinder,
7: dimethyldisulfide cylinder,
8: control value, 9: flow meter,
10: water bath, 11: pump, 12: column reactor,
13: outlet gas.

2.6 균체고정화

Polypropylene pellet(5mm × 7.5mm, 밀도 0.3, water retention 215g/*l*)을 충분한 전처리를 거쳐 반응기에 충진시킨 후, 배양액을 반응기 하부를 통해 일정유속으로 10시간 동안 순환시켰다. 고정화되지 않은 균체는 살균수를 충분히 순환시켜 제거하였다. 이때 고정화된 균체농도는 polypropylene 1 *l* 당 5.3 g이었다.

2.7 반응기 운전

고정화균체를 반응기 높이 1000mm 위치까지 충전한 다음(충진부피, 7.5 *l*), 기질인 유황 함유 악취를 유량조절 밸브를 사용하여 반응기 하부로부터 일정유속으로 공급하였다. 고정화균체를 activation시키기 위하여 BMM배지를 10~20분 간격으로 100ml/min의 유속[겉보기 공간속도 (superficial space velocity, SV 0.75 h^{-1})]으로 반응기 하부로 부터 순환시켰다. 이때 순환배지는 2M-K_2CO_3를 이용하여 pH 6.5~7.0으로 조절하였다. 유황 함유 악취기체로 부터 분해산물인 황산이온농도가 5 g/*l*이 되면 액체배지의 3/4을 새로운 배지로 교환시켰다. 또 악취기체의 공급을 중단하고 순환액을 1.6 *l*/min의 유속(SV 12 h^{-1})으로 5분간 순환시켜 충전층의 담체를 세척하였다. 순환수의 공급이 중단된 시점에서 적정 농도의 악취기체를 일정 유량으로 공급하여 10분 내지 20분 후에 출구 기체의 농도를 측정하였다. 시료채취의 종료시점(기체 공급후 25~30분)에서 악취기체의 공급을 중지하고 순환액을 5분간 순환하는 조작을 반복하여 실험결과를 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 균체고정화에 미치는 담체크기의 영향

본 실험에서 polypropylene을 담체로 선택한 것은 미생물이 쉽게 부착되는 물리화학적 성질을 지니고 있을 뿐 아니라 구입이 용이하기 때문이다. Polypropylene pellets의 크기에 따른 균체의 고정화정도를 Table 1에 나타내었다. 5mm × 7.5mm에 고정화시켰을 때 반응기 상부에 고정화된 균체농도가 2.67 g dry cells/*l*, 하부에 5.30 g dry cells/*l*

Table 1. Effect of pellet size on the amounts of immobilized cells of *T. neapolitanus* R-10

Polypropylene pellet size	Reaction position	Amounts of immobilized cells(g,dry cells/*l*.polypropylene)
5mm × 5mm	Upper	2.36
	Lower	4.37
5mm × 7.5mm	Upper	2.67
	Lower	5.30
5mm × 10mm	Upper	2.10
	Lower	4.88

로써 5mm × 5mm 및 5mm × 10mm의 경우보다 약간 높았다. 반응기 하부에 미생물 부착이 많은 것은 반응기 하부로 부터 공급되는 기상의 기질 영향으로 반응기 하부에 고정화되어 있는 미생물 농도가 높기 때문인 것으로 판단된다. 5mm × 7.5mm pellet에 미생물의 부착이 많은 것은 충진시의 기하학적인 배열과 유체의 흐름에 연유한 것으로 사료된다. 본 실험에서는 5mm × 7.5mm pellet에 고정화된 균체를 사용하였다.

3.2 pH 및 온도의 영향

연속반응기를 이용한 유황함유 악취물질의 연속제거 실험에서 pH 및 온도의 영향을 고찰하기 위하여 DMS을 기질로 사용하여 실험을 수행하였다. 4 *μl/l*의 농도의 DMS를 주입하고 액체배지의 순환 속도를 100 ml/min로 유지하면서, 이때 액체배지의 pH를 2~12의 범위로, 온도는 10°C에서 50°C로 변화시키면서 DMS의 제거율을 측정하였다. Fig.2A에서 보여주는 바와 같이, DMS 기체 제거율은 30°C에서 94%로 가장 높게 나타났으며, 25°C에서는 90%, 35°C에서는 78%였으나, 20°C 이하와 40°C 이상에서는 DMS의 제거율이 현저하게 낮았다. 한편 pH의 경우, pH 6에서 최대제거율을 나타내었다(Fig.2B). 이것은 *T. neapolitanus* R-10이 분비하는 황산화효소계의 최적활성 조건과 일치하는 결과이다(원용돈, 1994). 이 결과는 Tanji 등(Tanji *et al.*, 1989)이 *T. thioparus*를 이용한 DMS의 제거효율이 30°C, pH 6에서 가장 높았다는 보고와, Cho 등(Cho *et al.*, 1991)이 *Thiobacillus* sp.로부터 H_2S와 methanthiol을 제거할 때 최적조건이 pH 4.5~6.0이었다는 결과와 유사하다.

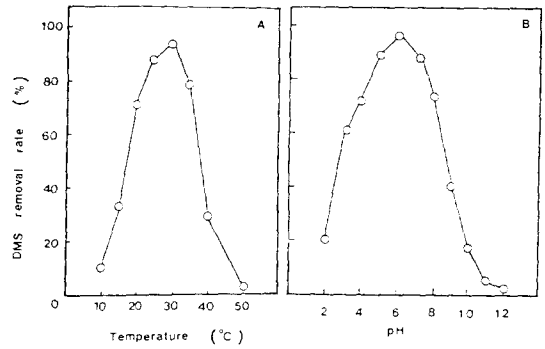

Fig. 2. Effect of temperature(A) and pH(B) on the continuous deodorization of DMS.

3.3 H_2S의 연속제거

연속반응기를 이용한 H_2S 기체의 제거효율을 고찰하기 위하여 배양액의 순환속도를 100 ml/min로 조절하고 공기의 유속을 10 *l*/min 및 20 *l*/min로 각각 조절하면서 H_2S의 농도를 5.34, 10.89, 15.63 및 20.30 *μl/l* 농도로 주입하였을때의 제거율을 Table 2에 나타내었다. 공기유속 10 *l*/min에서 H_2S의 최적 주입농도는 10.89 *μl/l* 이었고 이때 제거율은 97%이었으며 H_2S의 주입농도에 따라 제거율의 변화폭이 작았다. 이에 비해 공기유속을 20 *l*/min로 증가시켰을 경우, H_2S의 제거율은 매우

Table. 2. Deodorization rate of H_2S by immobilized *T. neapolitanus* R-10 in a packed column reactor

Air flow rate (*l*/min)	Inlet concentration (*μl/l*)	Outlet concentration (*μl/l*)	Removal rate (%)
10	5.34	0.16	97
	10.89	0.34	97
	15.63	0.78	95
	20.30	3.25	84
20	5.13	1.64	68
	10.49	3.99	62
	15.77	6.61	58
	20.24	11.32	44

낮게 나타났으며, H_2S의 주입농도가 증가할수록 제거율이 크게 낮아졌다.

3.4 MM의 연속제거

연속반응기를 사용하여 MM을 연속제거하기 위하여 MM의 농도를 각각 4.08, 8.80, 12.44 및 16.20 *μl/l*농도로 주입한 후 제거율을 고찰하였다. Table 3에서 보여주는 바와 같이, MM의 경우도 H_2S의 경우와 거의 동일한 제거율을 나타내었는데, 4.08 *μl/l* 일 경우와 8.80 *μl/l* 일 때 제거율이 각각 98%로 가장 높았다.

Table 3. Deodorization rate of MM by immobilized *T. neapolitanus* R-10 in a packed column reactor

Air flow rate (*l*/min)	Inlet concentration (*μl/l*)	Outlet concentration (*μl/l*)	Removal rate (%)
10	4.08	0.06	98
	8.80	0.18	98
	12.44	0.98	92
	16.20	2.23	86
20	4.17	1.24	70
	8.21	3.13	62
	12.30	5.78	53
	16.04	8.17	49

Table 4. Deodorization rate of DMS by immobilized *T. neapolitanus* R-10 in a packed column reactor

Air flow rate (*l*/min)	Inlet concent ration (*μl/l*)	Outlet Concentration (*μl/l*)	Removal rate (%)
10	2.61	0.07	98
	4.00	0.08	98
	6.23	0.62	90
	8.17	1.31	84
20	2.04	0.73	64
	4.23	1.69	60
	6.05	2.78	54
	8.16	4.24	48

Table 5. Deodorization rate of DMDS by immobilized *T. neapolitanus* R-10 in a packed column reactor

Air flow rate (*l*/min)	Inlet concent ration (*μl/l*)	Outlet Concentration (*μl/l*)	Removal rate (%)
10	3.08	0.05	98
	6.15	0.14	98
	9.20	0.93	90
	12.43	1.76	86
20	3.29	0.92	72
	6.36	2.04	68
	9.61	4.43	54
	12.02	6.25	48

3.5 DMS 및 DMDS의 연속제거

Free cell을 이용한 DMS 제거실험에서 DMS의 경우가 H_2S및 MM에 비해 제거효율이 낮게 나타난 결과(원용돈 등, 1994)를 고려하여, DMS의 농도를 2.61, 4.00, 6.23, 8.17 *μl/l*의 농도범위로 다소 낮게 조정하여 주입하였다. DMS 주입농도가 2.61, 4.00 *μl/l*일 때 제거율이 98%로 가장 높게 나타났다(Table 4). 한편 DMDS의 경우도 주입농도를 낮게하여 공급한 결과, Table 5에서와 같이 나타난 DMDS의 제거율이 DMS의 경우와 거의 유사한 결과를 보여주었다.

3.6 고정화 *T. neapolitanus* R-10의 장기 운전 안정성

실제 악취기체는 한가지만 존재하는 것이 아니라 다양한 형태의 혼합물이 생성되는 경우가 많으므로, 본 연구에서도 전술한 4종류의 유황함유 악취기체를 혼합시켜 고정화한 *T. neapolitanus* R-10가 충진된 반응기를 이용하여 연속제거 실험을 시도하였다. 전술한 실험결과들을 기초로 하여 H_2S, MM, DMS 및 DMDS의 농도를 각각 4, 5, 2 및 3 *μl/l*를 혼합한 기체를 유속 10 *l*/min로 반응기에 통과시킨후 제거율을 고찰한 결과, H_2S의 경우 99%, MM 98%, DMDS 94%의 제거율을 각각 나타내었다. DMS의 경우는 탈취시작 2일 까지는 94%의 제거율을 나타내었으나, 그후 계속 감소하여 탈취 3일부터는 93%, 탈취 6일 부터 10일까지는 92%의 제거율을 나타내었다.

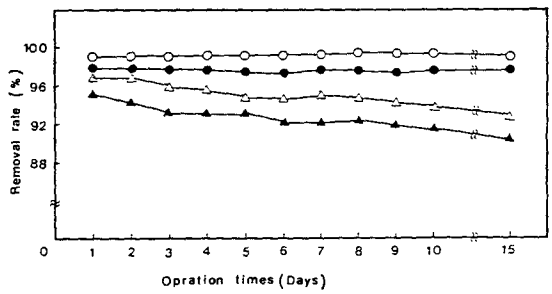

Fig. 3. Operational stability for the continuous deodorization of the mixture of malodorous sulfur compounds by immobilized *T. neapolitanus* R-10: (○)H_2S, (●)MM, (△) DMDS, (▲)DMS.

미생물에 의한 탈취에서 H_2S, MM는 쉽게 탈취되지만 DMS의 제거율이 낮은 것은 H_2S의 S-H 결합에 비해 DMS의 C-S-H결합에 대한 기질특이성이 낮은 것이 주 원인인 것으로 판단되었다. Fig. 3은 H_2S, MM, DMS, DMDS의 혼합기체를 주입하였을 때 15일 동안의 반응기 운전안정성을 나타낸 것이다. 이때 각각의 평균 제거율은 99, 98, 92, 94% 이었으며, 15일동안 대체로 안정한 운전이 가능하였다.

감사의 글

본 연구은 산학협동 재단과 주식회사 비전 산업

의 지원으로 수행 되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

원용돈, 1994, 경성대학교 박사학위 논문.

원용돈, 박상보, 이원구, 송승구, 1994, *T. neapolitanus* R-10에 의한 유황계 악취물질의 제거, 한국환경과학회지, 투고중.

金川貴博, 1989, イオウ系惡臭物質の生物學的脫臭用水と廢水, 31 (5) 9-16.

福山丈二, 伊藤尙夫, 本多淳裕, 1974, 硫黃系惡臭ガスの活性汚泥による除去, 第15回大氣汚染研究 全國協議會講演要旨集, 470.

黑澤俊彦, 山浦武, 福山洋二, 1988, 生物脫臭による下水處理場汚泥濃縮槽排ガスの處理, 月刊下水道, 11(9), 76.

Cho, K. S., M. Hirai, and M. Shoda, 1991, Removal of dimethyl disulfide by the peat biofilter seeded with night soil sludge. *J. Ferment. Bioeng.*, 71, 289-291.

Cho, K. S., M. Hirai, and M. Shoda, 1991, Degradation characteristics of hydrogen sulfide, methanethiol, dimethyl sulfide and dimethyl disulfide by *Thiobacillus thioparus* DW44 isolated from peat biofilter. *J. Ferment. Bioeng.*, 71, 384-389.

Furusawa, N., I. Togashi, M. Hirai, M. Shoda, and H. Kubota, 1984, Removal of hydrogen sulfide by a biofilter with fibrous peat. *J. Ferment. Technol.*, 62, 589-594.

Hirai, M., M. Ohtake, and M. Shoda, 1990, Removal kinetics of hydrogen sulfide, methanethiol and dimethyl sulfide by peat biofilter. *J. Ferment. Bioeng.*, 70, 334-339.

Kanagawa, T. and E. Mikami, 1989, Removal of methanethiol, dimethyl sulfide, dimethyl disulfide, and hydrogen sulfide from contaminated air by *Thiobacillus thioparus* TK-m. *Appl. Environ. Microbiol.*, 55(3), 555.

Pomeroy, R.D, 1957, De-odoring of gas streams by the use of microbiological growths. *U.S. Pat.* 2,793, 096.

Tanji, Y., T. Kanagawa, and E. Mikami, 1989, Removal of dimethyl sulfide, methyl mercaptan, and hydrogen sulfide by immobilized *Thiobacillus thioparus* TK-m, *J. Ferment. Bioeng,* 67(4).

Lowry, O.H., 1951, Rosebrough, Farr, A.L., and R.T. Randall, Protein measurement with the Folin phenol reagent, *Biol. Chem*, 193, 256-275.