

ORIGINAL ARTICLE

염료 분해균 증대를 통한 Pilot Plant에서의 담체 내 미생물 생태와 색도처리에 미치는 영향

김정태 · 이 건¹⁾ · 박도현²⁾ · 강경환³⁾ · 김종균³⁾ · 이상준⁴⁾*

부산대학교 환경시스템학과, ¹⁾동아대학교 환경공학과, ²⁾부산패션칼라산업협동조합, ³⁾부경대학교 생물공학과,
⁴⁾부산대학교 미생물학과

Effect of Dye-Degrading Microbes' Augmentation on Microbial Ecosystem of the Fluidizing Media and Color Treatment in a Pilot Plant

Jung-Tae Kim, Geon Lee¹⁾, Do-Hyeon Park²⁾, Kyeong-Hwan Kang³⁾, Joong-Kyun Kim³⁾, Sang-Joon Lee⁴⁾*

Department of Environmental System, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

¹⁾Department of Environmental Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Korea

²⁾Busan Fashion Color Industry Cooperative, Busan 642-5, Korea

³⁾Department of Biotechnology and Bioengineering, Pukyong National University, Busan 604-737, Korea

⁴⁾Department of Microbiology, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

Abstract

In a pilot-scale dyeing wastewater treatment using two-type fluidizing media, each thickness of biofilm was 15 and 30 μm , respectively. The numbers of protozoa inhabited in small-size (PEMT A) and big-size (PEMT B) media were 7.5×10^4 and 1.25×10^5 cells/ml, respectively, and dominant species were *Entosiphon sulcatus var sulcatus* in PEMT A and *Chlamydomonas reinhardtii* in PEMT B, respectively. Flask experiments using the two media revealed that the percentages of color removal were 25.8% in PEMT A and 27.1% in PEMT B after 72-h cultivation, indicating the necessity of bioaugmentation. Experiments for bioaugmentation effect on color removal were carried out in the pilot-scale treatment for 75 d by three-step operation under the control of wastewater loading rate and microbial input rate. Dye degradation occurred mainly in the second reaction tank, and the attachment of augmented dye-degrading microorganisms to media took at least 35 d. Final value of chromaticity in effluent was 227, meeting the required standard. Therefore bioaugmentation onto media was good for color treatment. In summary, thickness of biofilm formed on the media depended upon the size of media, resulting in different ecosystem inside the media. Hence, this affected microbial community and color treatment further. Accordingly, the reduction of operation cost is expected by efficient color-treatment process using bioaugmented media.

Key words : Dyeing wastewater, Augmentation, Microbial ecosystem, Color removal, Pilot-scale

1. 서론

유기 색소와 형광 표백제 등을 함유하는, 색을 발생

시키는 염료들은 섬유, 종이, 플라스틱, 화장품 등의 염색 가공 산업에서 많이 이용되고 있어 우리 일상생활에서 쉽게 접할 수 있다(Anliker, 1977; Crini, 2006).

Received 13 August, 2013; Revised 6 January, 2014;

Accepted 6 February, 2014

*Corresponding author: Sang Joon Lee, Department of Microbiology, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

Phone: +82-51-510-2193

E-mail: sangjoon@pusan.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

섬유, 염색 가공 공정 중 이용되지 않고 폐기되는 염료는 10-15%에 이르며, 이와 같은 폐기 염료는 하수처리 시스템으로 배출되고 있다(Sponza와 Isik, 2005). 그러나 우리나라에서의 섬유 염색 가공 산업에서 발생하는 폐수 방류량은 55만 톤/일 에 달하여 국내 산업 폐기물 중 그 양이 1위이며, 오염 부하 정도는 2위를 차지하고 있고, 또한 런던협약에 의하여 2012년부터 해양투기가 금지됨에 따라 폐기물 처리 비용 상승에 따른 섬유, 염색 산업의 경쟁력에 상당한 영향이 미칠 것으로 예상된다(Park 등, 2011). 이러한 섬유, 염료 폐수는 난분해성 COD를 함유하는 고농도, 고색도, 고온, 고알칼리성의 오염 물질을 함유하고 있어, 수질을 악화시키고 화학반응을 통하여 생성되는 중간물과 부산물은 수계에 2차 오염을 야기하며, 일부 염료는 인체와 접촉 시 알레르기를 유발하고, 피부와 눈에 염증을 일으키며 각막을 손상시킨다고 보고되었다(Bhatnagar와 Jain, 2005; Maghri 등, 2012; Marimuthu 등, 2013; Shin과 Bae, 2012; Noroozi와 Sorial, 2013).

이러한 염색폐수는 그간 물리, 화학적 방법이나 생물학적 방법으로 처리되어 왔는데, 물리, 화학적 방법에는 응집부상, 전기부상, Fe(II)/Ca(OH)₂에 의한 응집, 막 여과, 응고, 전기분해, 이온교환, 오존처리, 흡착 등이 있고, 생물학적 방법으로는 대표적으로 활성슬러지 공정이 있다. 그러나 이러한 방법들은 전처리 및 슬러지 처리 등에 많은 비용이 들고, 색도 처리 효율성에도 한계가 있으며, 모든 염색 혼합물에 적용하기가 어렵다(Banat 등, 1996; Kim 등, 2002; Lee 등, 2002; Crini, 2006; Kumar 등, 2012).

이러한 문제를 해결하기 위하여 laccase(Mukhopadhyay 등, 2012), lignin peroxidase(Parshetti 등, 2012), alcohol oxidase와 같은 효소를 처리(Phugare 등, 2011)하는 방법, 생 흡착제로서 *Rhizopus arrhizus* 유기체(O'Mahony 등, 2002)와 망고(*Mangifera indica*) 씨앗의 겉껍질(Davila-Jimenez 등, 2009)을 이용하는 등의 친환경적이고 경제적인 생물학적 처리 방법 등이 개발되고 있으며, up-flow immobilized cell bioreactor에서 5종의 복합 미생물 제제에 의한 직물염료 Acid violet-17(AV-17)의 생물학적 처리(Sharma 등, 2004), sequential UASB-SBR system을 이용한 아조계 염료의 처리(Ong 등, 2005), alginate beads안에 고정화된 복합미

생물에 의한 ethyl orange 염료의 분해(Steffan 등, 2005), 기존 하, 폐수 처리 시설의 활성슬러지 공정에 부유성 담체를 투여하는 부유 미디어 생물막 공정(MBBR : Moving Bed Biofilm Reactor)(Shin 등, 2006), trickling filter를 이용한 염료제조공장 폐수의 생물학적 처리(Kolekar 등, 2008), 역삼투와 나노필터 막을 이용한 생물학적 처리(Liu 등, 2011), pilot plant에서의 담체를 이용한 생물학적 염료 처리(Senthilkumar 등, 2011), 펜톤 산화법과 aerobic sequencing batch reactor(SBR)을 조합한 섬유 염색 폐수의 처리와 재활용(Blanco 등, 2012), 담치(*Mytilus edulis*)를 이용한 indigo carmine과 methylene blue의 처리(Maghri 등, 2012), 오존산화, MBBR, MBR, 막분리를 적용한 염색폐수 오염수질 개선 및 재이용(Lee 등, 2012), *Gaillardia pulchella*-soil-*Pseudomonas monteilii* reactor 시스템을 이용한 염료 폐수의 처리(Kabra 등, 2013), hybrid anaerobic baffled reactor (HABR) - cross flow aerobic sludge reactor (CFASR)을 이용한 인쇄, 염색 혼합 폐수의 처리(Hu 등, 2013), PEMT 유동상 담체를 이용한 파이롯트 단위에서의 염색폐수 처리(박 등, 2011) 등이 보고되고 있다.

최근 *Bacillus pumilus*과 *Pseudomonas putida*의 균체 수 증대(augmentation)를 통한 염료 폐수의 처리(Watharkar 등, 2013; Khandare 등, 2013)에 관한 연구가 발표되었는데, 이와 같이 분해 특성이 규명된 염료분해 복합 균주를 유동상 반응조 시스템에 장기간 투입하여 담체 내 미생물로 착상시킨다면, 안정적인 염료 분해능을 확보하고, 색도를 효과적으로 처리할 수 있을 것으로 판단하여, 파이롯트 단위에서 염료 분해 미생물의 증대를 통하여 담체 내에 착상된 미생물의 생태계와 색도처리에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

2.1.1. 미생물

본 실험에는 실험실에서 순수 분리한 미생물 6종인, *Comamonas testosteroni*(Gene number: AB021342), *Stenotrophomonas* sp.(Gene number: FJ193149), *Methylobacteriaceae bacterium*(Gene number: AY360526)

의 세균 3종과, *Kluyveromyces fragilis*의 효모 1종, 그리고 *Ascomycetes* sp., *Basidiomycetes* sp.의 곰팡이 2종을 사용하였다.

2.1.2. 생물막 담체

본 실험에 사용한 생물막 담체(PEMT media)는 염색공단 폐수처리 현장에서 사용되는 작은 크기(이하 PEMT A, 지름 10 mm, 높이 10 mm) 및 큰 크기(이하 PEMT B, 지름 15 mm, 높이 15 mm)의 2종류였다. PEMT 생물막 담체는 PE 고분자에 여러 가지 활성 무기물 (활성탄, 제올라이트, 화산재, 슬래그, 무기 비타민 등)을 혼합하여 미생물이 성장하기 알맞은 환경을 제공하는 재질로 제조 되었고(Park 등, 2011), 크기 10~20mm의 튜브 칩(Tube chip) 형태이며, 생물막이 부착된 담체의 최종 비중은 0.98~1.0 정도이다.

2.1.3. 삼각플라스크 단위에서의 색도변화 실험

B사 염색폐수 처리공장(부산, 장림)의 침전조 처리수를 원심분리(7,000 rpm, 10분) 한 다음 100 ml 삼각플라스크의 염료액배지에 침전조 내의 수분함유 sludge를 10% (w/v) 접종하였다. 실험에서는 BSM 배지(Bacto-peptone 0.188 g/l, KH₂PO₄ 0.318 g/l, Sucrose 0.563 g/l, NH₄Cl 0.344 g/l, MgSO₄ 0.049 g/l, FeCl₃ 0.011 g/l, Yeast extract 1 g/l, Mineral sol. 1 ml/l, Vitamin sol.1 ml/l, 초기 pH 6.8)와 ME 배지(Malt extract 20 g/l, Mineral sol. 1 ml/l, Vitamin sol.1 ml/l, 초기 pH 5.6)를 사용하였고, 배지에 사용된 염료는 0.01%의 red(Disperse red 73), orange(Disperse

orange 30), blue(Comasol blue 3G), black(Kemachrome black T) 계열의 혼합액(1:1:1:1)이었으며, 30℃에서 150 rpm으로 진탕배양 하였다. 일정 시간마다 삼각플라스크내의 미생물들에 의한 색도변화를 관찰하기 위해 사진 촬영을 하였고, 흡광도 측정을 하였다.

2.1.4. Pilot Plant

염색폐수처리용 pilot plant의 규모는 200 m³/d 이었고, 조의 구성은 화학 반응조 유입 펌프에서 by-pass 하여 pH조절조로 원수를 유입하고, 원수 균등조(2시간)를 거쳐 수질을 균질화 시킨 후, 2개조로 구성된 유동상 미디어 반응조로 유입되게 하였는데 유동상 반응조의 생물막 담체 충전율은 40% (v/v)로 하고, 각 유동상 반응조에서 유출되는 물은 미디어가 소실되지 않게 유출구에 mesh망을 설치하였다. 최종 생물반응처리수는 침전조로 유입되게 하였다.(Fig. 1, 2). 유동상 반응조 폭기량은 용존산소가 1~4 ppm이 유지되도록 하였다. 침전조에 침전된 슬러지는 10~20 min/hr로 인발하였고, 인발 슬러지는 감량조로 전량 이송되게 하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 미생물 생태계 분석

a. SEM 촬영에 의한 생물막(biofilm) 내의 미생물
PEMT A와 PEMT B의 생물막 담체(media) 내의 미생물 부착 상태를 살펴보기 위하여, SEM 전자현미경 분석을 하였다. 시료분석은 부경대학교 공동실험

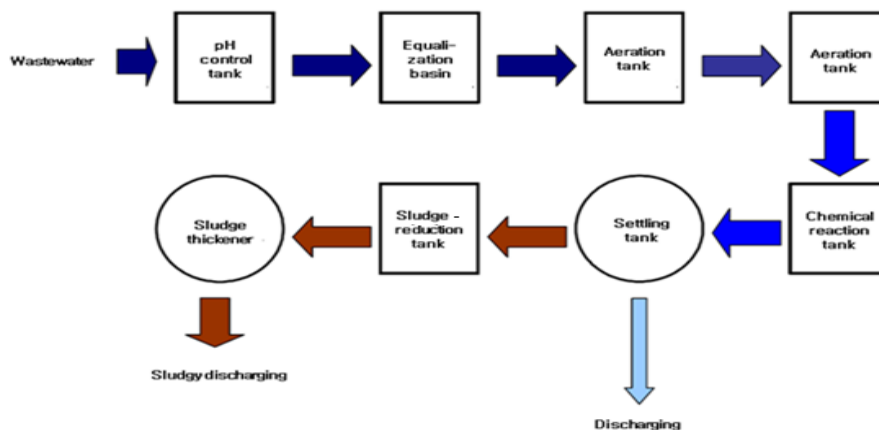


Fig. 1. Flow chart of pilot plant.

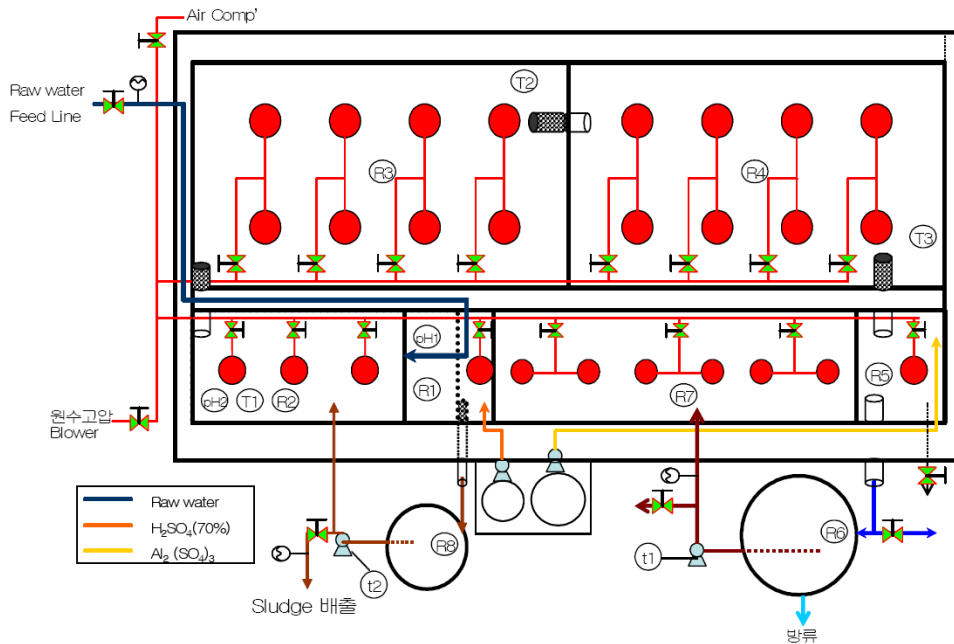


Fig. 2. Layout of a 200 m³/d pilot plant. R1: pH-control tank (1.6 m³), R2: Equalization basin (17.3 m³), R3: fluidized-bed tank 1 (50.6 m³), R4: fluidized-bed tank 2 (50.6 m³), R5: chemical-reaction tank (6.6 m³), R6: settling tank (17.7 m³), R7: sludge-reduction tank (26.3 m³), R8: sludge thickener (6.9 m³).

실습관에 의뢰하여 SEM 촬영을 하였다.

b. 생물막(biofilm) 내의 미생물 생태계 분포

각 담체에 부착되어 biofilm을 형성하고 있는 미생물들을 15분간의 sonication과 vortexing으로 탈착시킨 후 현미경을 통하여 관찰하였다. Biofilm의 두께를 관찰하기 위하여 각 담체를 얇게 칼로 자른 후 현미경으로 관찰하였고, bacteria, fungi 및 protozoa의 개수는 hemocytometer를 이용하여 측정하였다.

2.2.2. 생물막 담체를 이용한 색도 변화 측정

PEMT A와 PEMT B의 생물막 담체의 색도제거 능력과 반응과정에서의 원생동물의 변화양 및 우점종을 살펴보기 위하여 30% (v/v)의 담체를 투입하여 flask 단위에서 실험하였다. 사용한 배양배지는 0.01% 혼합 염료를 포함하는 BSM medium이었고, 30°C, 180 rpm에서 72시간 동안 반응시켰다. 반응시간 동안의 배양액 중의 원생동물의 종은 현미경(400배, 1,000배)을 통해 관찰하였고, 그 개수는 hemocytometer를 통해 구하였으며, 색도 변화는 초기 배지를 대조구로 정하

고, 배양 후의 색도를 측정하여 배지 내의 염료의 감소량을 계산하였다. 배양 후의 샘플 3 ml를 4,000 rpm에서 5분간 원심분리 하고, 3배 희석된 상등액을 518 nm에서 흡광도를 측정하여 계산식에 의하여 % 값을 구하였다.

$$\text{Decolorization (\%)} = \frac{(I - F)}{I} \times 100 \quad (1)$$

여기서 I는 초기배지의 흡광도이고 F는 탈색된 배지의 흡광도이다.

2.2.3. Pilot Plant 단위운전

시료를 채취하여, 원수의 loading 양과 미생물 투입량에 대한 원수, 유동상 반응조 1단, 유동상 반응조 2단 및 방류수에서의 색도변화, COD, SS, 온도, DO, pH 및 ORP의 영향분석을 운전모드를 3단계(초기단계: loading 50 m³/d, seeding 15 l/d; 적응단계: loading 100 m³/d, seeding 30 l/d; 안정화단계: loading 150 m³/d, seeding 45 l/d)로 나누어 측정하였다.

2.2.4. Bioaugmentation 영향 분석

a. Flask 단위 bioaugmentation 영향 실험

순수분리 된 6종의 미생물 첨가(5% 접종)에 의한 증대 효과를 flask 단위에서 PEMT A와 PEMT B를 사용하여 기본 혼합 염료에서 2번, 실제 염색공단에서 문제가 되는 염료인 Comasol Lanazol (Red 5B, Blue 3G, Scarlet 3G, Black CE, 1:1:1:1) 0.01%에서 5번을 반복하여 batch 형태로 실험하였으며. 각 batch 실험이 끝날 때마다 biofilm media를 샘플링하여 미생물 생태계(생균수와 protozoa 개체군), biofilm 두께, pH 및 색도제거율을 측정하였다. 이 때 교체된 염료의 색도 측정은 528 nm로 설정하여 흡광도를 측정하고 식 1에 의하여 %값을 구하였다.

b. Pilot 단위 bioaugmentation 영향 실험

현장 pilot 단위 운전에서 안정적 색도제거율을 보인 담체 media에 대한 증대 효과를 알아보기 위하여, media에 대한 biofilm 관찰과 biofilm 상의 순수 분리 균주의 착상 여부를 알아보았다. 앞의 분석방법에 의해 biofilm 내의 착상 미생물을 agar plate 상에 colony로 얻었고, 실험에 사용한 6종 균주의 colony 특성과 비교하여 colony를 집계하여 착상율을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 생물막 담체 내 미생물 생태계 분석

유동상 반응조 내의 생물막 담체에 서식하는 미생

물 생태계에 대한 분석 결과는 다음과 같다.

3.1.1. SEM 촬영에 의한 생물막 내의 미생물

SEM 촬영 결과, PEMT B는 PEMT A에 비해 미생물의 분포 밀도가 조금 더 조밀하게 존재하는 것으로 보이며, bacteria, fungi, protozoa 등이 다양하게 분포되어 있음을 알 수 있었다(Fig. 3).

3.1.2. 생물막 내의 미생물 생태계 분포

칼로 각 media를 얇게 자른 후, 50배의 현미경에서 관찰한 생물막의 두께는 작은 크기의 PEMT A media의 경우, 약 15 μm이었고, 큰 크기의 PEMT B media의 경우, 30 μm로 거의 2배 정도 두꺼웠다. 따라서 media의 크기에 따라, 생물막의 두께가 정해지고, 생물막에 분포되는 미생물의 생태계에 따라, 색도제거에 영향을 줄 수 있을 것으로 판단하였다(Murali 등, 2013).

15분간의 sonication과 vortexing을 통한 생물막의 탈착 후, size에 따라 400배 및 1,000배에서 현미경 관찰을 통해 생물막 내부에 존재하는 원생동물의 종을 알아 본 결과, 총 5종의 protozoa와 1종의 metazoa가 관찰되었다(Fig. 4).

PEMT A와 PEMT B의 담체에 분포하는 미생물의 주요 종을 살펴보면(Table 1), PEMT A에서의 protozoa는 편모충류인 *Chlamydomonas reinhardtii* (V)이었고, 섬모충류는 *Chilodonella uncinata* (III) 이었으며, Metazoa는 *Rotifer philodina* (VI)가 관찰되었다. 그

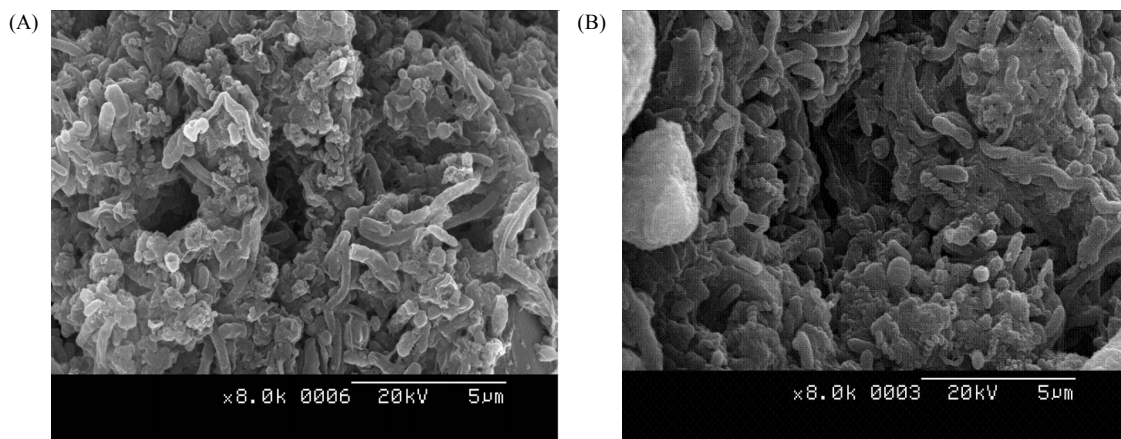


Fig. 3. SEM micrographs of PEMT A (A) and PEMT B (B).

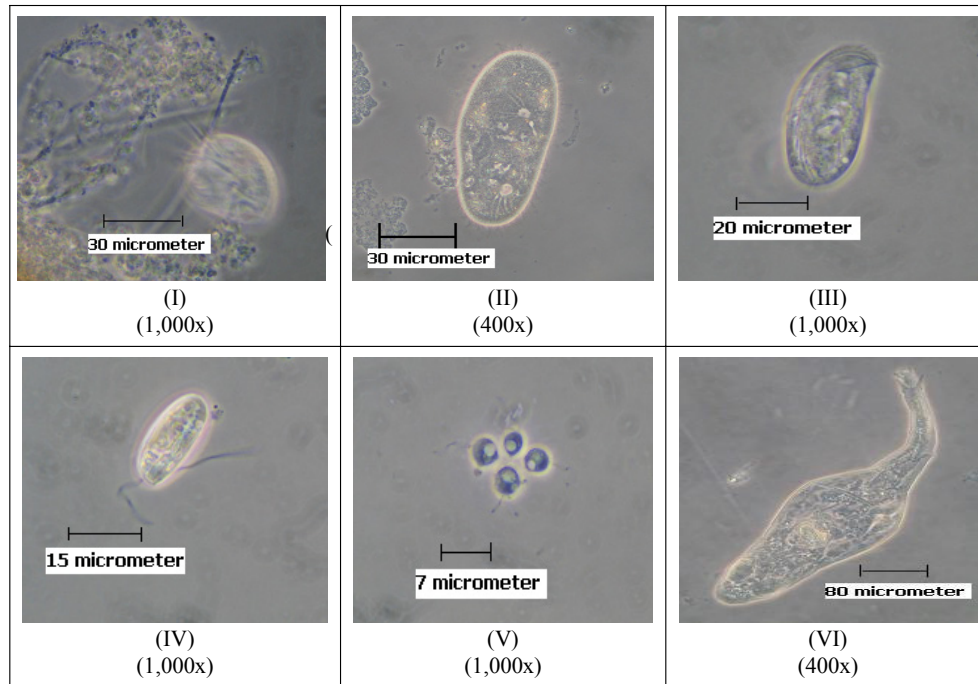


Fig. 4. Micrographs of representative protozoa on the media. (I), *Aspidisca cicada*; (II), *Paramecium caudatum*; (III), unidentified; (IV), *Entosiphon sulcatus var sulcatus*; (V), *Chlamydomonas reinhardtii*; and (VI), *Rotifera philodina*.

리고 PEMT B에서의 protozoa는 편모충류인 *Entosiphon sulcatus var sulcatus* (IV)가 관찰되었고, 섬모충류는 *Aspidisca cicada* (I), *Paramecium caudatum* (II), *Chlamydomonas reinhardtii* (V) 및 *Chilodonella uncinata* (III)가 관찰되었으며, 또 Metazoas는 *Rotifer philodina* (VI)가 관찰되었는데, 이는 Amaral 등 (2004)의 연구결과에서 발표된 주요 미생물 종과 일치하였다. 이처럼 담체의 크기가 큰 PEMT B에서 크기가 작은 PEMT A 담체보다 미생물 종류가 다양하

게 나타나, 담체의 크기에 따라 미생물 분포가 달라질 수 있음이 밝혀졌다.

Hemocytometer를 이용하여 protozoa의 농도를 측정한 결과, PEMT A에서는 7.5×10^4 cells/ml, PEMT B에서는 1.25×10^5 cells/ml의 세포농도를 나타내었다. PEMT A에서는 *Entosiphon sulcatus var sulcatus* 종이, PEMT B에서는 *Chlamydomonas reinhardtii* 종이 가장 많이 관찰되었다. 따라서 PEMT A에서는 crawling flagellates와 free swimming ciliates이 우점 하였고,

Table 1. Observed protozoa and metazoa in biofilm

PEMT A	Protozoa	Flagellate	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i> (V)
		Ciliate	<i>Chilodonella uncinata</i> (III)
	Metazoa		<i>Rotifer philodina</i> (VI)
PEMT B	Protozoa	Flagellate	<i>Entosiphon sulcatus var sulcatus</i> (IV)
		Ciliate	<i>Aspidisca cicada</i> (I)
			<i>Paramecium caudatum</i> (II)
			<i>Chlamydomonas reinhardtii</i> (V)
			<i>Chilodonella uncinata</i> (III)
	Metazoa	<i>Rotifer philodina</i> (VI)	

PEMT B에서는 small flagellates와 free swimming ciliates의 우점화가 이루어졌다. Da Motta 등 (2001)에 따르면, small flagellates는 산소공급이 원활하지 않을 경우나 부하량이 많을 경우 효율이 좋지 않을 때 잘 나타나고, small swimming ciliates는 체류시간이 적거나 산소공급이 좋지 않을 경우 잘 나타나는 것으로 보고되고 있다.

3.2. 생물막 담체를 이용한 색도 변화

PEMT A 및 PEMT B를 사용한 색도제거 능력을 알아보기 위해 flask 단위에서 30% (v/v)의 담체를 접종하였고, 시간이 지남에 따라 sample로 인한 배양액의 감소로 담체가 차지하는 상대적인 부피는 커지도록 하였다. 각 플라스크 샘플들을 원심분리 하여 슬러지를 제거하고, 2배 희석 된 샘플들을 흡광도 측정한다. 결과, 배양 12시간 이후 색도가 제거되는 것이 보이나 뚜렷하지는 않았다.

흡광도 측정 결과로부터 계산한 각 담체 별 색도제거율의 결과는 Fig. 5에 나타내었다. 배양 72시간에 PEMT A와 PEMT B에서 각각 25.8%와 27.1%의 색

도 제거율이 나타나 PEMT B가 조금 높은 제거율을 나타내었지만 유의적인 차이는 없었다. 따라서 순수 분리된 염색분해능이 높은 균의 증대에 의한 처리효율 향상이 필요한 것으로 판단되었다(Park 등, 2008).

Yang 등 (2012)은 염색폐수처리 과정 중의 미생물 집단의 변화에 대한 연구 결과를 보고를 한 바 있다. 따라서 본 실험에서도 반응 72시간 동안의 PEMT A 및 PEMT B에 형성되었던 생물막으로 부터 탈착된 protozoa를 관찰해 보았다. PEMT A를 사용한 염색색도 변화 실험의 경우, 반응 12시간 이후로 bacteria의 농도가 증가하였으며, protozoa는 반응 36시간에 *Entamoeba histolytica* 종이 보이기 시작하였고, 반응 48시간 이후로는 *Vorticella concallaria*가 주로 관찰되었다. 반응 36시간의 protozoa의 개수는 4×10^5 cells/ml 이었으며, 반응 48시간에는 1.6×10^6 cells/ml 으로 측정되었다. PEMT B를 사용한 실험에서는 반응 36시간 이후부터 48시간까지는 *Peranema sp.* 종이 우점 하였고, 반응 60시간 이후부터는 *Amphisiella sp.* 종이 우점 하였다. 반응 36시간의 protozoa의 개수는 3.2×10^6 cells/ml 이었으며, 반응 48시간에는 $4.8 \times$

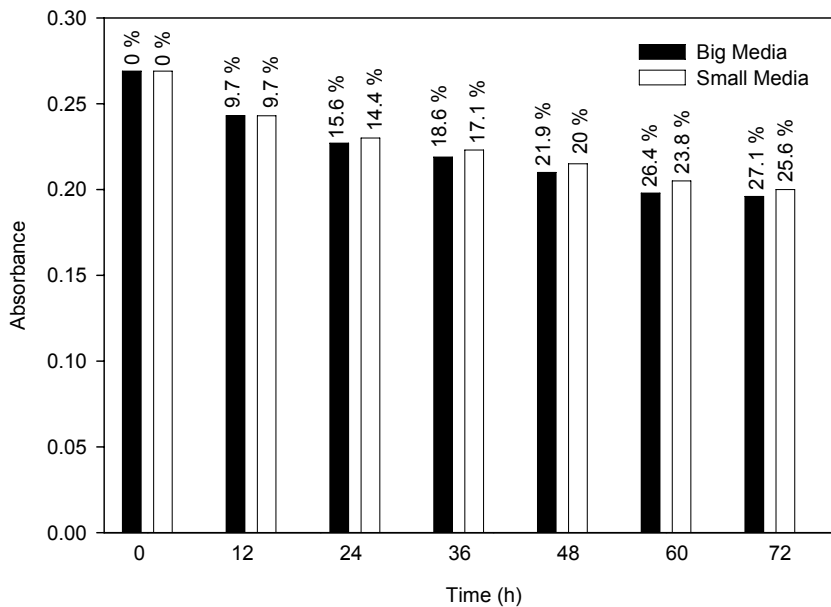


Fig. 5. Percentages of decolorization of dye solution with 2-fold diluted samples.

10⁶ cells/ml 으로 측정되었다. 앞에서의 염색공단 자체의 담체 시료에서 보인 원생동물의 군집분포와 달리 나타난 것으로 보아 담체의 생태계는 culture 담체를 비롯한 환경조건에 따라 달라질 수 있음을 보여주었다.

3.3. Pilot plant 단위 운전

유동상 담체의 염료 분해 균주 증대를 통한 염색폐수 색도처리 효과를 보기 위하여, 200 m³/d 단위 공정에서의 원수 loading 양과 미생물 투입량 조절에 의한 단계별 운전을 통하여, 염색폐수 처리시간에 대한 원수, 유동상 반응조 1단, 유동상 반응조 2단 및 방류수의 색도변화, OD, SS, 온도 및 DO, pH 및 ORP의 결과를 얻었다(Fig. 6).

방류수의 색도변화를 나타내는 Fig. 6(A)의 결과를 살펴보면, 1단계 원수량 50 m³/d, seeding(순수 분리된 염색분해미생물) 15 l/d를 1주일 동안 운전한 경우, 원수의 유입 색도 576~629에 대해 약 10~15%의 처리효율 정도밖에 되지 않았다. 이는 염색분해 미생물의 우점화와 활성화가 충분히 되지 못하였고, 담체 내의 미생물 생태계도 제대로 자리 잡지 못함으로 인해 처리에 용이한 상태가 갖추어지지 않은 결과이다. 이어진 2단계인 적응단계운전(원수량 100 m³/d, seeding 30 l/d)에서 3주일 동안 운전한 경우, 원수의 색도 477~617에 대해 1단계보다 나은 처리결과로, 이 때 최대 처리 방류수 색도는 343로 측정되어 약 30% 내외의 분해율을 나타내었다. 그 이후의 3단계인 안정화 운전(원수량 150 m³/d, seeding 45 l/d)에서는 약 35~40%의 처리효율을 보였고, 최종 방류 색도는 227로 나타났다. 최종적으로 방류수 색도의 법정기준치인 400보다 낮게 나타나, 안정적인 처리가 이루어졌음을 알 수 있었다.

이상의 결과로 볼 때, 염료 분해 균주를 투입하지 않은 활성슬러지 운전으로는 색도처리효율이 10%내외에서, 염료 분해 균주 증대를 통하면 보다 향상된 30~40%의 색도처리효율을 보여주어, 염색폐수의 색도 처리효율의 향상 방안으로 염료 분해 균주의 효율적인 증대가 색도처리에 기여할 수 있는 유효한 방안이 될 수 있음을 나타낸다. 여기서 증대운전기간은 최소 35일 정도의 시간이 소요되는 것으로 나타났다. 또

한 염료 분해 균주의 투입을 중지한 후에도 안정적 처리를 나타내어, 반송슬러지가 없는 운전체계에서 색도처리효율이 유지되는 것으로 보아 염료 분해 균주가 담체에 안정적으로 부착됨으로써 우점화가 이루어졌으며, 이로 인해, 높은 미생물 분해활성을 유지할 수 있었던 것으로 보인다. 따라서 담체의 난분해성 염료에서 유래한 색도의 분해에 담체가 유용하게 활용될 수 있음을 보여주었다(Su 등, 2009).

염색폐수 처리시간에 대한 단계별 COD의 변화를 살펴본 것(Fig. 6(B))으로, 1단계 초기운전에서는 COD 280~313 ppm의 원수가 90~116 ppm으로 방류되었고, 2단계 적응운전에서는 COD 233~300 ppm의 원수가 68~100 ppm으로 방류되었으며, 3단계 안정운전에서는 COD 205~360 ppm의 원수가 96~164 ppm으로 처리되어 방류되었다. 이로 미루어 염색폐수에서 색도제거 미생물의 투입 운전이 COD 제거에는 별 영향을 미치고 있지 않음을 알 수 있었다.

단계별 SS의 변화량에 대한 증대운전 결과는 Fig. 6(C)에 나타내었는데, 1단계 초기운전에서는 원수 SS 140~270 mg/l가 SS가 방류수에는 24~30 mg/l이었고, 2단계 적응운전에서는 원수 SS 175~350 mg/l가 36~88 mg/l이었고, 3단계 안정운전에서는 원수 SS 190~285 mg/l에서 처리수가 50~175 mg/l로 나타났다. 다만, 반응 72일째 원수의 SS가 450 ppm으로 유입되어 128 ppm으로 방류되었다. 이는 높은 농도의 SS의 유입이 방류수의 SS에 직접적 영향을 미치고 있으므로, 증대운전이 SS의 농도에 미치는 영향은 크지 않았던 것으로 보인다.

유동상 반응조에서 수온 및 DO의 변화량을 살펴본 것(Fig. 6(D)). 먼저 수온의 변화를 살펴보면, 초기 운전에서 유동상 반응조 1단에서는 수온이 17.1~20.4℃를 유동상 반응조 2단에서는 14.4~16.0℃를 나타내었고, 적응 운전 때의 유동상 반응조 1단에서는 16.7~28.8℃를 유동상 반응조 2단에서는 15.5~25.5℃를 나타내었으며, 안정화 운전 때의 유동상 반응조 1단에서는 14.4~29.6℃를 유동상 반응조 2단에서는 9.9~28.6℃를 나타내었다. 일정한 온도를 갖고 있는 원수의 염색폐수 특성상 이러한 온도 유지 기능이 미흡한 pilot plant의 동계운전에서는 낮은 온도에 의해 미생물 활성이 저하되는 영향을 받게 된다(Martin Jr. 등, 2005).

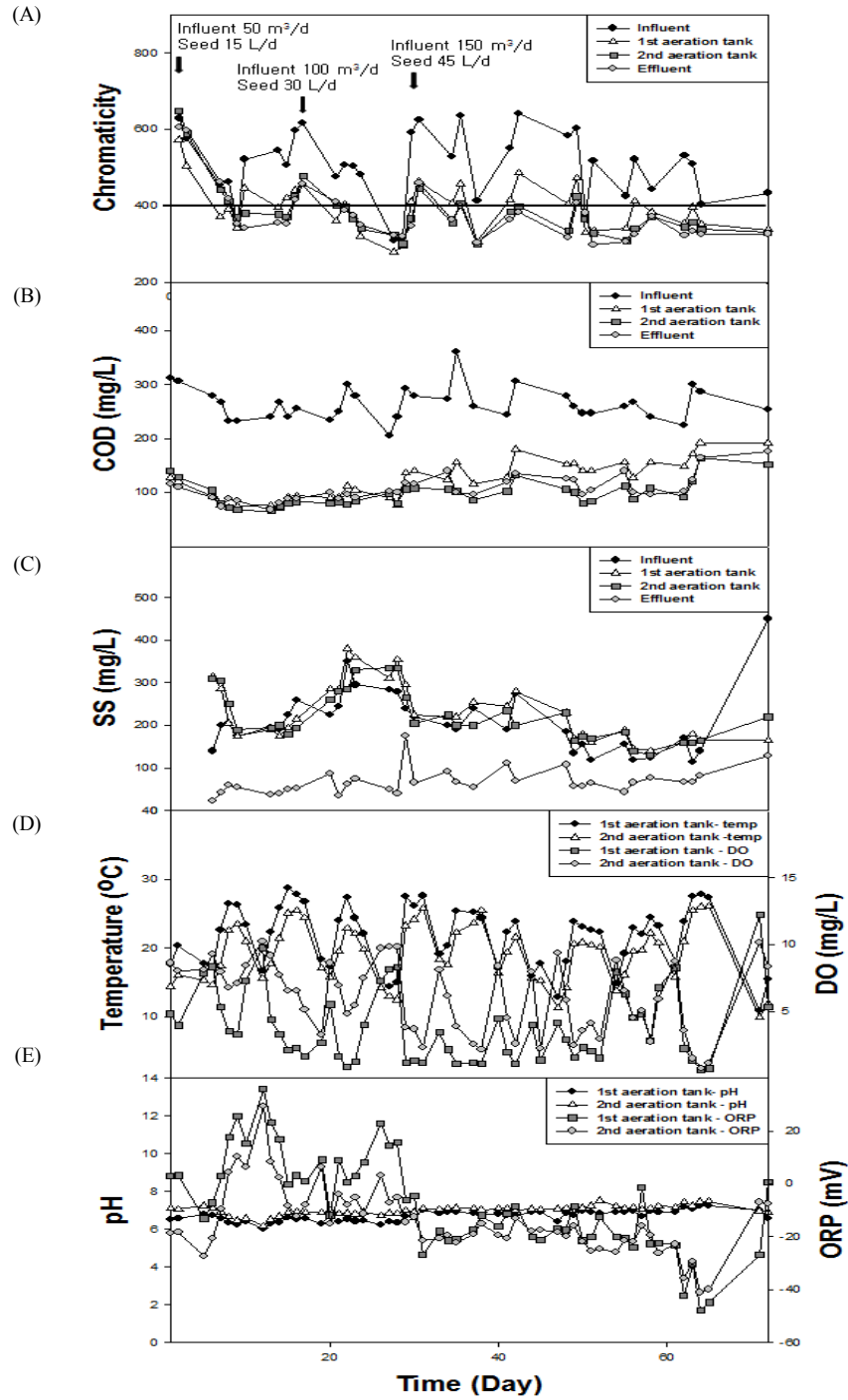


Fig. 6. Change of chromaticity (A), COD (B), SS (C), temperature and DO (D), and pH and ORP (E) in influent, 1st aeration tank, 2nd aeration tank, and effluent during 3-steps experiments.

DO의 경우, 초기운전 때의 유동상 반응조 1단에서는 DO가 3.96~8.38 mg/l 범위를 보였고 유동상 반응조 2단에서는 DO가 8.04~9.29 mg/l을 나타내었고, 적응운전 때는 유동상 반응조 1단에서는 DO가 0.85~9.7 mg/l을 보였고 유동상 반응조 2단에서는 DO가 3.25~10.2 mg/l을 나타내었으며, 안정화 운전 때의 유동상 반응조 1단에서는 DO가 0.61~12.22 mg/l을 보였고 유동상 반응조 2단에서는 DO가 0.58~10.15 mg/l을 나타내었다. 유동상 반응조 별 DO농도를 살펴보면, 1단의 DO는 낮는데 반해 2단의 DO가 높게 나타났는데, 이는 1단에서의 유기물의 부하가 2단 보다 높아, 미생물의 산소소비가 1단에서 더 많았기 때문이었다.

이처럼 동계에 pilot plant에서 수온의 영향을 많이 받음에도 불구하고, 히터로 수온조절을 하지 않은 것은 실제 하루 수 만 톤을 처리해야하는 대규모 폐수처리장에서 수온조절이 어렵기에, 이러한 변화를 실증 plant에서 유사하게 반영하고자 하였다. 그러나 실 폐수처리장보다 대기의 온도 변화에 영향을 많이 받는 pilot plant에서는, 동계운전 시 20℃ 이상으로 수온을 유지시켜 운전하여야, 보다 높은 색도 처리효율을 안정적으로 유지할 수 있을 것으로 판단된다(Pearce 등, 2003).

Fig. 6(E)의 pH의 변화를 살펴보면, 초기운전에서 유동상 반응조 1단의 pH가 6.51~6.81을, 2단에서는 pH가 7.06~7.24를 나타내었다. 적응운전에서 유동상 반응조 1단에서는 pH가 6.02~6.81을 유동상 반응조 2단에서는 6.17~6.93을 나타내었으며, 안정화 운전단계에서 유동상 반응조 1단에서는 pH가 6.35~7.26을 유동상 반응조 2단에서는 6.81~7.48를 나타내었다. 이처럼 전체적으로 보면, 유동상 반응조 1단에 비해 유동상 반응조 2단에서 pH가 조금 높은 것으로 나타났다.

ORP의 경우, I 단계 초기운전에서 유동상 반응조 1단에서는 -2.5~10.6 mV를 유동상 반응조 2단에서는 -18.2~27.5 mV를 나타내었고, II단계 적응운전에서 유동상 반응조 1단에서는 -1.5~36.7 mV를 유동상 반응조 2단에서는 -15.1~29.5 mV를 나타내었으며, III단계 안정화 운전에서 유동상 반응조 1단은 -30.3~20.5 mV를 유동상 반응조 2단은 -41.1~3.5 mV를

나타내었다. 전체적으로 보면 유동상 반응조 1단에 비하여 유동상 반응조 2단에서 ORP가 조금 낮게 나타났고, 특히 I과 II 단계에서 ORP가 산화와 환원 상태를 가지나, III단계 안정화 운전단계부터는 ORP가 환원상태를 나타내었는데, 이는 색도를 유발하는 대부분의 발색단인 아조기(Azo functional group, -N=N-)의 환원분해에 의한 것으로 추정한다(Manu와 Chaudhari, 2002).

3.4. 증대 영향 분석

3.4.1. Flask 단위 증대 영향

순수분리 된 6종의 미생물 첨가(접종량 5%)에 의한 증대 효과를 알아보기 위하여, flask 단위에서 PEMT A와 PEMT B (초기 총진율 30% (v/v))를 사용하여 실험한 각 batch 반응기에서 pH 변화와 viable cell number의 변화를 Fig. 7에 나타내었다.

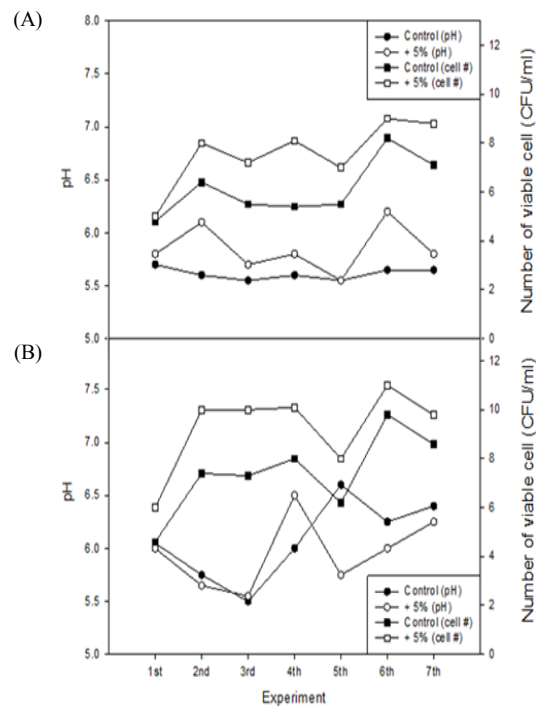


Fig. 7. Profiles of pH and viable microorganisms in the culture medium during bioaugmentation using PEMT A (A) and PEMT B (B).

Flask에 미생물 접종량을 5%로 bioaugmentation한 실험구에서 pH 영향은 PEMT A에서는 조금 높게, PEMT B에서는 조금 낮게 나타났으며, Pilot plant 실험결과와 비교해 보면, pH가 5.5에서 6 사이에서 좋은 색도 처리가 나타났다. Bacteria와 fungi를 포함한 전체 미생물 수는 염료분해능 미생물의 증대에 따라 개체수가 증가함을 나타내었는데, PEMT A 보다는 PEMT B에서 더 높은 미생물수를 나타내었다. 이는 bacteria의 증가에 따라 protozoa의 수도 증가된 것으로 보인다(Yang 등, 2012).

5% bioaugmentation에 의한 protozoa 수의 변화는 Fig. 8에 나타내었다. PEMT A에 비해 PEMT B에서 protozoa의 증가를 볼 수 있었다.

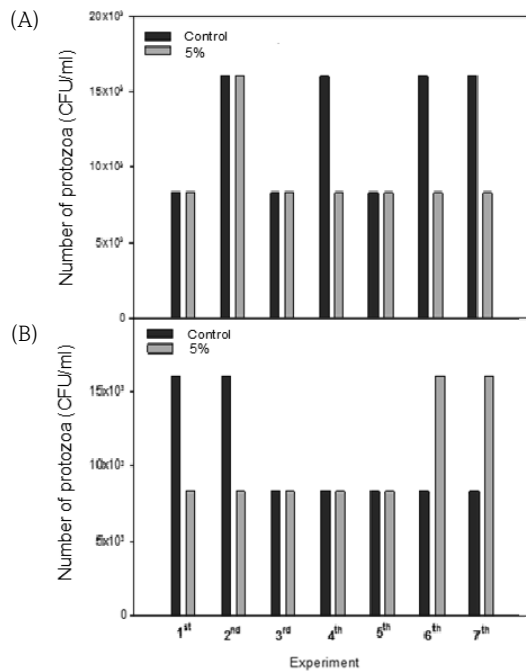


Fig. 8. Change of viable protozoa in culture medium during bioaugmentation using PEMT A (A) and PEMT B (B).

5% bioaugmentation에 의한 액체배지 중에 존재하는 주요 protozoa 종을 400배의 현미경에서 관찰한 결과, PEMT A에서는 free swimming ciliates, flagellates 그리고 stalked ciliates가, PEMT B에서는 free swimming

ciliates, crawling ciliates, small flagellates 와 stalked ciliates 의 존재를 확인할 수 있었다.

5% bioaugmentation에 의한 색도제거 실험은 7번의 반복된 batch 형태로 실행되었는데, 1, 2 번째 실험에서는 기본 혼합 염료를 사용하였고, 3번째 batch 실험부터는 실제 염색공단에서 문제가 되는 염료성분들을 혼합한 염료를 사용하여, 담체 PEMT A와 PEMT B에 의한 처리능력을 알아보았다(Fig. 9). PEMT A를 사용한 염료분해 실험에서 bioaugmentation에 의한 영향이 염료성분을 교체한 3번째 batch에서 색도제거율이 감소하였으나 5번째 batch 이후에 회복하는 경향을 나타내었다. 최종적으로는 control 보다 높은 49.9%의 색도제거율을 나타내었다. 이러한 경향은 PEMT B를 사용한 실험에서도 나타났는데, PEMT A를 사용한 경우보다는 bioaugmentation 영향으로 조금 더 나은 안정성을 보였다. 그러나 flask 단위에서는 산소의 공급 및 bacteria와 protozoa의 기생관계 등의 반응이 제한적이기 때문에 bioaugmentation 영향을 단시간 내에 관찰하기는 어려웠다.

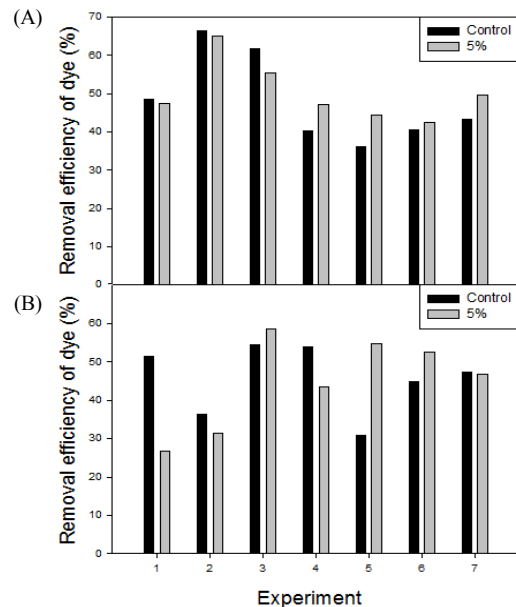


Fig. 9. Removal efficiency of mixed dyes against control during bioaugmentation using PEMT A (A) and PEMT B (B).

각 batch 별 bioaugmentation에 의한 biofilm 담체의 biofilm의 두께 변화를 Table 2에 나타내었는데, 증대에 의한 biofilm이 두꺼워짐을 알 수 있었다.

Table 2. Thickness of biofilm after each batch experiment

Experiment	PEMT A (mm)		PEMT B (mm)	
	Control	+ 5%	Control	+ 5%
1 st	40-50	45-50	20-30	30-35
2 nd	40-50	50-60	30-40	40-50
3 rd	40-50	50-60	30-40	40-50
4 th	50-55	60-70	40-50	40-50
5 th	40-50	50-60	30-40	40-50
6 th	40-50	50-60	30-40	40-50
7 th	40-50	50-60	30-40	30-40

이때, biofilm에 부착되어 있는 protozoa의 population 변화는 Fig. 10에 나타내었고, 관찰된 protozoa와 metazoa 종들을 살펴보면, PEMT A의 경우, protozoa는 *Amphisiella* sp., *Chilodonella uncinata*, *Podophyra fixa*, *Paramecium caudatum*, *Vorticella convallaria*로 5종의 ciliates와, *Chlamydomonas reinhardi*, *Peranema* sp. 의 2종의 flagellates가 관찰되었다. PEMT B에서는 protozoa 중 Ciliates는 *Amphisiella* sp., *Chilodonella uncinata*, *Podophyra fixa*, *Vorticella convallaria*로 4종, Flagellates는 *Peranema* sp.로 1종, 그리고 metazoa는 Rotifera인 *Rotifer philodina* 1종이 관찰되었다. 미생물적인 증대 동안 두 담체의 주요 우점종은 *Vorticella convallaria* 및 *Peranema* 종이였다.

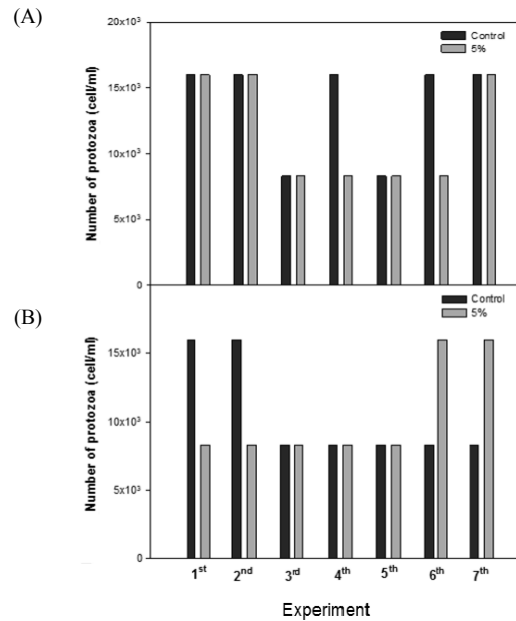


Fig. 10. Population of protozoa in biofilm on PEMT A (A) and PEMT B (B) after each batch experiment.

3.4.2. Pilot 단위 증대 영향

현장 pilot 단위 운전에서 안정적 색도제거율을 보인 담체에 대한 증대 효과를 알아보기 위하여, 담체에 대한 biofilm 관찰한 결과 Fig. 11과 같았다.

유동상 반응조 2단 보다는 유동상 반응조 1단에서 더 많은 미생물이 부착됨을 알 수 있었고, 산소 등의 환경조건에 따라 biofilm의 두께가 달라짐으로 염색 처리 효과가 달라질 수 있음을 보여준다.

Sample	Micrograph (50x)			Thickness of biofilm (μm)
Aeration tank 1				40-50
Aeration tank 2				30-40

Fig. 11. Micrographs of PEMT A and PEMT B used in pilot plant (x50).

Table 3에서는 순수분리 된 6종 미생물을 증대한 후, biofilm 담체에 부착된 6종 미생물의 부착정도를 나타내고 있다. 반송수에서 분리한 곰팡이가 가장 많은 부착율을 나타내었고, 그 외 ATSN-3 균과 효모균만이 조금 발견되었다. 이는 높은 희석률에 따른 오차 가능성이 있지만, Yang 등 (2009)의 연구결과에서 보듯이 곰팡이가 색도 분해 능력이 우수하며, biofilm의 구성에서도 우점 할 수 있음을 보여주는 결과이다.

Table 3. The percentages of six dye-degrading microorganisms attached on the biofilm media

Microorganism	Percentage of colonies on plates (%)	
	Sample 1	Sample 2
ATSN-3	8	3
OW1	0	0
RW8	0	0
Bla5 (yeast)	2	0
Bla10 (fungus)	0	3
Recycle-water fungus	12.5	7.5

4. 결론

유동상 담체를 사용한 염색폐수처리 pilot plant에서 PEMT A와 PEMT B의 미생물생태계 조사결과, 형성된 생물막 두께는 각각 15 μm 와 30 μm 이었고, 서식하는 protozoa 종은 *Aspidisca cicada*, *Paramecium caudatum*, unidentified Ciliate, *Entosiphon sulcatus var sulcatus* 및 *Chlamydomonas reinhardtii* 이었으며, metazoa 1종은 *Rotifer philodina* 이었다. Protozoa의 농도는 PEMT A와 PEMT B에서 각각 7.5×10^4 cells/ml, 1.25×10^5 cells/ml 이었으며, 우점종은 각각 *Entosiphon sulcatus var sulcatus*와 *Chlamydomonas reinhardtii* 이었다.

유동상 담체를 사용한 염색폐수처리 pilot plant 운영시스템에 염료 분해 균주의 증대는 초기단계, 적응단계 및 안정화단계로 나누어, 원수 처리량 150 m^3/d 로 75일간 운전하였고, 염료 분해 균주 증대의 착상일은 최소 35일 정도 걸리는 것으로 나타났다. 염료분해는 주로 유동상 반응조의 제2단에서 처리되는 것으로

나타났고, 최종적으로 방류수의 색도가 227로 측정되어 염색폐수 방류수 기준인 색도 400이하를 만족시켰다. 따라서 유동상 담체를 이용한 염색폐수처리에 염료 분해 균주의 증대가 색도처리를 향상시킬 수 있음을 나타내었다.

Pilot 단위의 염료 분해균의 augmentation 결과, 반송수에서 분리한 색도 분해능이 우수한 곰팡이가 가장 많이 담체에 부착되었고, ATSN-3 균과 효모균도 어느 정도 부착되었으며, 유동상 반응조 2단보다는 유동상 반응조 1단에서 더 두꺼운 biofilm이 형성되었다. 따라서 순수 분리한 혼합미생물제제와 이 미생물의 증대를 통한 유동상 담체가 확보되면, 효율적이고 안정적인 염색폐수의 색도처리 공정 개발이 가능하고, 따라서 처리장 운전 경비 절감이 기대된다.

감사의 글

이 연구는 부산패션칼라산업협동조합의 많은 도움으로 이루어졌습니다. 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- Amaral, A.L., Da Motta, M., Pons M.N., Vivier, H., Roche, N., Mota, M., Ferreira, E.C., 2004, Survey of protozoa and metazoa populations in wastewater treatment plants by image analysis and discriminant analysis, *Environmet.*, 15(4), 381-390.
- Anliker, R., 1977, Color chemistry and the environment, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 1(2), 211-237.
- Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D., Marchant, R., 1996, Microbial decolorization of textile-dye containing effluents: A review, *Bioresour. Technol.* 58(3), 217-227.
- Bhatnagar, A., Jain, A. K., 2005, A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water, *J. Colloid Interface Sci.*, 281(1), 49-55.
- Blanco, J., Torrades, F., De la Varge, M., Garcia-Montano, J., 2012, Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse, *Desalin.* 286, 394-399.
- Crini, G., 2005, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, *Bioresour. Technol.*, 97(9), 1061-1085.

- Da Motta, M., Pons, M. N., Vivier, H., Amaral A. L., Ferreira, E. C., Roche, N., Mota, M., 2001, Study of protozoa population in wastewater treatment plants by image analysis, *Brazilian J. Chem. Eng.*, 18(1), 103-111.
- Davila-Jimenez, M. M., Elizalde-Gonzalez M. P., Phermandez-Montoya, V., 2009, Performance of mango seed adsorbents in the adsorption of anthraquinone and azo dyes in single and binary aqueous solutions, *Bioresour. Technol.*, 100(24), 6199-6206.
- Hu, D. X., Cui, M. H., Chen, Z. B., Tian, Y., Cui, Y. B., Ren, N. Q., Ran, C. Q., Sun, H.J., 2013, Performance of a novel HABR - CFASR system for the biological treatment of mixed printing and dyeing wastewater (MPDW), *Desalin. Wat. Treat.*, DOI: 10.1080/19443994.2013.813005.
- Kabra, A. N., Khandare, R. V., Govindwar, S. P., 2013, Development of a bioreactor for remediation of textile effluent and dye mixture: A plant-bacterial synergistic strategy, *Wat. Res.*, 47(3), 1035-1048.
- Khandare, R. V., Kabra, A. N., Kadam, A. A., Govindwar, S. P., 2013, Treatment of dye containing wastewater by a developed lab scale phytoreactor and enhancement of its efficacy by bacterial augmentation, *Int. Biodet. Biodeg.*, 78, 89-97.
- Kim, T. K., Park, C. H., Lee, J. W., Shin, E. B., Kim, S. Y., 2002, Pilot scale treatment of textile wastewater by combined process (fluidized biofilm process-chemical coagulation-electrochemical oxidation), *Wat. Res.*, 36(16), 3979-3988.
- Kolekar, Y. M., Pawar, S. P., Gawai, K. R., Lokhande, P. D., Shouche, Y. S., Kodam, K. M., 2008, Decolorization and degradation of disperse blue 79 and acid orange 10, by *Bacillus fusiformis* KMK5 isolated from the textile dye contaminated soil, *Bioresour. Technol.* 99(18), 8999-9003.
- Kumar, P., Agnihotri, R., Wasewar, K. L., Uslu, H., Yoo, C. K., 2012, Status of adsorptive removal of dye from textile industry effluent, *Desalin. Wat. Treat.*, 50(1-3), 226-244.
- Lee, S. H., Park, I. H., Ryu, C. K., Park, W. S., Lee, S. H., Ryu S. H., Shin D. H., Park, J. H., 2012, Method for treating waste water, KOR Patent:10-1214991.
- Liu, M., Lu, Z., Chen, Z., Yu, S., Gao, C., 2011, Comparison of reverse osmosis and nanofiltration membranes in the treatment of biologically treated textile effluent for water reuse, *Desalin.*, 281(17), 372-378.
- Maghri, I., Kenz, A., Elkouali, M., Tanane, O., Talbi, M., 2012, Textile dyes removal from industrial waste water by *Mytilus edulis* shells, *J. Mater. Environ. Sci.*, 3(1), 121-136.
- Manu, B., Chaudhari, S., 2002, Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes, *Bioresour. Technol.*, 82(3), 225-231.
- Marimuthu, T., Rajendran, S., Manivannan, M., 2013, An analysis of efficiency and water quality parameters of dye effluent treatment plant, Karur, Tamilnadu, India, *J. Environ. Sci. Comput. Sci. Eng. Technol.*, 2(3), 567-571.
- Martin Jr. R. W., Baillod, C. R., Mihelcic, J. R., 2005, Low-temperature inhibition of the activated sludge process by an industrial discharge containing the azo dye acid black 1, *Wat. Res.*, 39(1), 17-28.
- Mukhopadhyay, A., Dasgupta A. K., Chakrabarti, K. 2012, Thermostability, pH stability and dye degrading activity of a bacterial laccase are enhanced in the presence of Cu2O nanoparticles, *Bioresour. Technol.* 127, 25-36.
- Murali, V., Ong, S. A., Ho, L. N., Wong, Y. S., 2013, Evaluation of integrated anaerobic-aerobic biofilm reactor for degradation of azo dye methyl orange, *Bioresour. Technol.*, 143, 104-111.
- Noroozi, B., Sorial, G. A., 2013, Application models for multi-component adsorption of dyes: A review, *J. Environ. Sci.*, 25(3), 419-429.
- O'Mahony, T., Guibal, E., Tobin, J. M., 2002, Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass, *Enz. Microbial Technol.*, 31(4), 456-463.
- Ong, S. A., Toorisaka, E., Hirata, M., Hano, T., 2005, Decolorization of azo dye (Orange II) in a sequential UASB-SBR system, *Separ. Purif. Technol.* 42(3), 297-302.
- Park, D., Lee, D. S., Kim, Y. M., Park, J. M., 2008, Bioaugmentation of cyanide-degrading microorganisms in a full-scale cokes wastewater treatment facility, *Bioresour. Technol.*, 99(6), 2092-2096.
- Park, D. H., Park, H. H., Kim, J. H., Ahn, S. G., 2011, Development of full scale plant for dyeing wastewater treatment using PEMT moving bed bio-film reactor,

- Report for ministry of environment, 071-091-142, Busan fashion color industry cooperative, Busan.
- Parshetti, G. K., Parshetti, S., Kalyani D. C., Doong R. A., Govindwar, S. P., 2012, Industrial dye decolorizing lignin peroxidase from *Kocuria rosea* MTCC 1532, *Ann. Microbiol.*, 62(1), 217-223.
- Pearce, C. I., Lloyd, J. R., Guthrie, J. T., 2003, The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review, *Dyes Pigm.*, 58(3), 179-196.
- Phugare, S. S., Waghmare, S. R., Jadhav, J. P., 2011, Purification and characterization of dye degrading veratryl alcohol oxidase from *Pseudomonas aeruginosa* strain BCH, *World. J. Microbiol. Biotechnol.* 27(10), 2415-2423.
- Senthilkumar, M., Gnanaprasagam, G., Arutchelvan, V., Nagarajan, S., 2011, Treatment of textile dyeing wastewater using two-phase pilot plant UASB reactor with sago wastewater as co-substrate, *Chem. Eng. J.*, 166(1), 10-14.
- Sharma, D. K., Saini, H. S., Singh, M., Chimni, S. S., Chadha, B. S., 2004, Biological treatment of textile dye acid violet-17 by bacterial consortium in and up-flow immobilized cell bioreactor, *Lett. Appl. Microbiol.*, 38(5), 345-350.
- Shin, C. H., Bae, J. S., 2012, A stability study of an advanced co-treatment system for dye wastewater reuse, *J. Ind. Eng. Chem.*, 18(2), 775-779.
- Shin, W. S., Jeong, Y. G., Shin, D. H., Kim, Y. H., Hyun, B. W., 2006, Biological treatment of dye waste-water using moving-bed bioreactor., KOR Patent: 10-0614561-0000.
- Sponza, D. T., Isik, M., 2005, Toxicity and intermediates of C.I. Direct Red 28 dye through sequential anaerobic/aerobic treatment, *Process Biochem.*, 40(8), 2735-2744.
- Steffan, S., Bardi, L., Marzona, M., 2005, Azo dye biodegradation by microbial cultures immobilized in alginate beads, *Environ. Int.*, 31(2), 201-205.
- Su, Y., Zhang, Y., Wang, J., Zhou, J., Lu, X., Lu, H., 2009, Enhanced bio-decolorization of azo dyes by co-immobilized quinone-reducing consortium and anthraquinone, *Bioresour. Technol.*, 100(12), 2982-2987.
- Watharkar, A. D., Rane, N. R., Patil, S. M., Khandare, R. V., Jadhav, J. P., 2013, Enhanced phytotransformation of navy blue RX dye by *Petunia grandiflora* Juss. with augmentation of rhizospheric *Bacillus pumilus* strain PgJ and subsequent toxicity analysis, *Bioresour. Technol.*, 142, 246-254.
- Yang, Q., Li, C., Li, H., Li, Y., Yu, N., 2009, Degradation of synthetic reactive azo dyes and treatment of textile wastewater by a fungi consortium reactor, *Biochem. Eng. J.*, 43(3), 225-230.
- Yang, Q., Wang, J., Wang, H., Chen, X., Ren, S., Li, X., Xu, Y., Zhang, H., Li, X., 2012, Evolution of the microbial community in a full-scale printing and dyeing wastewater treatment system, *Bioresour. Technol.*, 117, 155-163.