

# 과산화효소에 의한 산업 염료폐수의 탈색

한국과학기술정보연구원  
전문연구위원 한대석  
(daeshan@reseat.re.kr)

## 1. 서론

- 합성염료가 처음으로 생산된 1856년 이후 산업과 가정에서 염료 사용이 급격히 증가했다. 현재 상업용 염료는 1만 종이 넘으며 염료의 연간 생산량은 약  $7 \times 10^5$ 톤에 달한다(Zollinger, 1991; Aksu 및 Tezer, 2005). 염료의 주요 소비처는 섬유, 플라스틱, 가죽, 제지 및 전기도금 산업이다. 이외에도 염료는 석유제품, 식품, 약품, 화장품 등 생산에 사용한다.
- 섬유 및 염료제조 산업의 두드러진 성장에 힘입어 폐수의 양은 매우 많이 증가했다. Azmi 및 Banerjee(2001)에 의하면, 사용한 염료의 약 15~20%는 염색공정을 거치는 동안 폐수에 함유된다고 한다.
- 염료폐수는 수생동물의 돌연변이를 유발케 하는 독성 화학성분을 함유하고 있다. 또한 수계 중 염료나 분해 산물은 인간에게 건강장애(메스꺼움, 출혈, 피부와 점막궤양)를 일으키며 신장, 생식계통, 간, 뇌 및 중추 신경계에도 심각한 피해를 준다고 한다. 그래서 섬유 및 염료산업 분야는 폐수의 수질규제를 강화하고 청정 염료를 개발하는 방향으로 가고 있다.
- 사용되는 염료의 15~20%는 염색공정 중에 폐수에 함유된다고 하며 반응성 섬유염료의 약 90%는 활성 슬러지 하수처리장에서도 처리되지 못하고 강으로 방류된다고 한다.
- 섬유와 염료산업 폐수는 산업폐수 중 가장 처리하기 어려운 것 중의 하나다. 염료는 일반적으로 합성 및 복합 방향족 분자구조로 되어 있기 때문이다.
- 이 논문은 여러 가지 미생물 및 식물 과산화효소(peroxidase)에 의한

산업 염료폐수의 탈색을 개관하는 데 주목적을 두고 있다.

## 2. 염료폐수 탈색의 생물학적 방법과 그 문제점

### ○ 생물학적 방법

- 박테리아, 균류(fungi), 조류(algae) 및 이들의 혼합에 의한 폐수 중 염료의 생물분해 연구는 많이 수행됐다. 이 분해는 호기성, 혐기성 또는 호기성과 혐기성의 합동 조건에서 일어난다고 한다(Keharia 및 Madamvar, 2003). 대표적인 몇몇 예를 들면 아래와 같다.
- 박테리아: Parshetti 등(2006)에 의하면, *Kocuria rosa* 박테리아는 Malachite Green 염료(50mg/L)를 호기성 조건에서 5시간 이내에 탈색했다고 한다. 2종류의 광합성 박테리아(*Rhodospira rubra* AS1.1737과 *Rhodospira rubra* AS1.2352)와 재조합형 박테리아(*Escherichia coli* YB)는 아조(azo) 염료(900mg/L)를 탈색했다고 한다.
- 균류: 생물학적 탈색연구 대부분은 균류에 초점을 두고 수행됐다. Heinfling 등(1997)은 *Phanerochaete chrysosporium*, *Bjerkandera adusta*와 *Trametes versicolor*로 반응성 섬유염료(Reactive Violet 5, Reactive Black 5와 Reactive Orange 96)와 프탈로사이아닌(phthalocyanine) 염료(Reactive Blue 15와 Reactive Blue 38)를 탈색할 수 있었다고 한다.
- 조류: 30종이 넘는 아조 염료가 *Chlorella pyrenoidosa*, *Oscillatoria tenuis*, *Chlorella vulgaris*로 탈색되고 더 단순한 방향족 아민으로 생물 분해됐다고 한다(Yan 및 Pan, 2004).

### ○ 문제점

- Gottlieb 등(2003)과 Zouari-Mechichi 등(2006)에 의하면, 질소를 함유한 염료는 혐기성 생물분해 후 방향족 아민으로 변했는데, 이는 원래 분자보다 독성과 돌연변이 유발성이 더 강한 것으로 규명됐다.
- 또 다른 문제점은 미생물 생산의 고비용, 염료의 탈색과 분해속도가

느린 것 등이었다(Duran, 2000; Husain 및 Jan, 2000; Nazari 등, 2007).

- 여러 종류의 미생물이 방향족 화합물 분해를 위한 많은 연구에 사용되었지만 연구결과가 상업화로 이어진 것은 아직 없다.

### 3. 과산화효소에 의한 산업 염료폐수의 탈색

#### ○ 개요

- 1980년대 초반 산화환원효소(oxidoreductase)를 사용해 방향족 화합물로 오염된 물을 정화하는 방법이 개발되었다. Yang 등(2003)과 Bhunia 등(2001)에 의하면, 주요 산화환원효소인 락카아제(laccase)와 과산화효소는 다양한 염료 오염물질을 처리할 수 있다고 했다.
- 과산화효소는 헴(heme)을 함유한 효소로서 식물, 미생물 및 동물에 널리 분포한다. 과산화효소는 30~150kDa인 분자량을 갖고 있다. 헴은 프로토포르피린(protoporphyrin)과 철의 혼합물이다.

#### ○ 미생물 과산화효소(microbial peroxidase)에 의한 산업 염료폐수의 탈색

- 망간 과산화효소(MnP: manganese peroxidase): MnP의 촉매 사이클은  $H_2O_2$ 에 의한 산화를 통해 매개화합물로 진행되고 나서  $Mn^{2+}$ 는 산화되어  $Mn^{3+}$ 가 된다(Gold 등, 2000).  $Mn^{3+}$ 는 옥살산(oxalic acid)과 같은 유기산에 의해 안정화되는데,  $Mn^{3+}$ -유기산 복합체는 활성산화제(active oxidant) 역할을 한다. 그래서 MnP는 섬유염료뿐만 아니라 리그닌(lignin)을 산화시킬 수 있다고 한다(Heinfling 등, 1998).
  - 여러 가지 미생물(*Phanerochaete chrysosporium*, *Phanerochaete sordida*, *Collybia dryophila*, *Pleurotus ostreatus*, *Debaryomyces polymorphus*, *Umbelopsis isabellina*, *Pleurotus calyptratus*, *Bjerkandera adusta*, *Candida tropicalis*, *Nematoloma frowardii*, *Lentinula edodes* 등)의 MnP에 의한 염료폐수 탈색연구가 수행되었다. 대표적인 여러 예를 들면 아래와 같다.
  - Yang 등(2003)은 3종의 미생물(*Debaryomyces polymorphus*, *Candida*

*tropicalis*와 *Umbelopsis isabellina*) MnP를 염료탈색에 이용했는데, 이들 각각은 16~48시간 이내에 100mg의 Reacitve Black 5 염료를 완전히 탈색했다고 한다.

- Harazono 및 Nakamura(2005)는 *Phanerochaete sordida*의 MnP로 아조와 안트라퀴논(anthraquinone) 염료 혼합물(200mg/L)을 48시간 이내에 90% 탈색했다.
  - Christian 등(2003)에 의하면, *Pleurotus ostreatus*의 MnP는 설펜프탈레인(sulfonphthalein)계 염료 대부분을 pH 4에서 탈색했다고 한다.
  - Urra 등(2006)은 *Phanerochaete chrysosporium*의 MnP로 농도가 100 mg/L인 Acid Black 1, Reactive Black 5, Reactive Orange 16 및 Acid Red 27 염료를 90% 이상 탈색했다.
  - Baldrian 및 Snajdr(2006)에 의하면, *Collybia dryophila*의 MnP는 농도가 100mg/L인 Polu B-4II, RB 5, RO 16 및 RBBR 염료를 28일 후 각각 60~95%, 58~85%, 45~82% 및 80~95% 탈색했다고 한다.
  - Christian 등(2003)과 Shrivastava 등(2005)은 *Pleurotus ostreatus*의 MnP로 pH 4.0에서 설펜프탈레인계(sulfonphthalein) 염료 탈색실험을 수행했다. 이 과산화효소에 의한 염료의 탈색 정도 순서는 Phenol Red,  $\alpha$ -Cresol Red, *m*-Cresol Purple, Bromophenol Red, Bromocresol Purple, BPB 및 Bromocresol Green이었다.
  - Kokol 등(2007)은 *Ishnochaete resinosa*의 MnP로 RB 15, Reactive Blue 19, Reactive Red 22, Reactive Yellow 15 등을 포함하는 온갖 염료를 탈색했는데, pH 3.0~4.0에서 탈색 정도가 최대였다.
- 리그닌 과산화효소(LiP: lignin peroxidase): 리그닌 과산화효소는 리그니나아제(ligninase) 또는 디아릴 프로판 옥시게나아제(diaryl propane oxygenase)라고도 부른다. LiP는 1983년 처음으로 알려졌으며 그 후 LiP에 의한 염료폐수의 탈색연구가 시작되었다. 대표적인 몇몇 예를 들면 다음과 같다.
- Verma 및 Madamwar(2002)의 연구결과에 의하면, *Phanerochaete chrysosporium*의 LiP는 Porocion Brilliant Blue HGR, Ranocid Fast Blue, Acid Red 119 및 Navidol Fast Black MSRL 염료를 각각 최대 80, 83, 70 및 61%까지 탈색했다.
  - Ferreira-Leitao 등(2007)은 Methylen Blue 염료와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 질량비를 1:5로 한 실험에서 *Phanerochaete chrysosporium*의 LiP는 Methylen

Blue 염료(50mg/L)를 90% 탈색했다.

- Yu 등(2006)은 *Acinetobacter calcoaceticus* NCIM 2890의 LiP로 Reactive Brilliant Red K-2BP 염료(60mg/L)를 85% 탈색했다.
  - Alam 등(2009)에 의하면, *Acinetobacter calcoaceticus* NCIM 2890의 LiP와 교반 방식을 사용해 Methylene Blue 염료를 1시간 이내에 90% 탈색했다고 한다.
- 연구의 대상이 됐던 다른 미생물 과산화효소로는 VP(versatile peroxidase), VHP(vanadium haloperoxidase)와 DyP(dye decolorizing peroxidase)가 있다.
- VP는 Lip와 MnP와 같은 활성도를 띠고 있어 pH 5.0에서  $Mn^{2+}$ 를  $Mn^{3+}$ 로 산화할 수 있다고 한다(Ruiz-Duenas 등, 2001; Heinfling 등, 1998). 그래서 이 효소는 MnP-LiP 혼성 과산화효소로 불렸다.
  - VHP는 할로젠 화합물을  $H_2O_2$ 가 존재할 때 하이포아할로젠산(hypohalous acid)으로 전환케 하는 것으로 보고됐다. *Curvularia inaequalis*의 재조합형인 vanadium chloroperoxidase는 Chicago Sky Blue 6B를 탈색했다고 한다(ten Brink 등, 2000).
  - *Trametes cucumeris* Dec 1의 DyP는 30종이 넘는 합성염료를 탈색했다고 한다(Sato 등, 2004). 또한, Sugano 등(2006)은 *Trametes cucumeris* Dec 1의 DyP로 안트라퀴논(anthraquinon) 염료를 탈색할 수 있었다고 한다.

#### ○ 식물 과산화효소(plant peroxidase)에 의한 산업 염료폐수의 탈색

- 서양고추냉이 과산화효소(HRP: horseradish peroxidase): Bhunia 등(2001)은 HRP로 산업용 아조 염료를 효과적으로 분해할 수 있다고 보고했는데, HRP는 pH가 중성일 때보다 2.5에서 Remazol Blue 염료를 더 효과적으로 분해했다고 한다.
- Ulson de Souza 등(2007)에 의하면, HRP로 Remazol Turquoiz Blue G와 Lancet Blue 2R을 각각 59와 94% 탈색했다고 한다.
- Shim 등(2007)은 HRP를 36시간 계속 작용시켜 Orange II 염료를 90% 이상 탈색했다.
- Bhunia 등(2001)에 의하면, HRP는 pH가 중성일 때보다 2.5에서 Remazol Blue 염료의 탈색 효과가 더 좋았다고 한다.

- Maddhinni 등(2006)은 HRP에 의한 Direct Yellow 12 염료폐수 탈색은 pH 4.0에서 HRP와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도를 증가할 때 증가한다고 보고했다.
  - Mohan 등(2005)은 Acid Black 10BX 염료의 제거는 반응시간, pH와 염료, 효소 및 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도에 달렸다고 했다.
- 순무 과산화효소(TP: turnip peroxidase): 과산화효소의 좋은 원료인 순무는 HRP를 경제적으로 대체할 수 있는 식물 뿌리라고 한다 (Duarte-Vazquez 등, 2002).
- Kulshrestha 및 Husain(2007)은 TP로 농도가 2.0mM(millimolar)인 HOBT(N-Hydroxylbenzotriazole)를 첨가하고 pH가 5.0 및 온도가 40°C인 조건에서 산성염료(40~170mg/L)를 62~100% 탈색했다.
  - Motto 및 Husain(2007)의 연구로는 TP에 의한 직접염료(direct dye)의 탈색은 산화 환원 매개체(redox mediator)의 농도(0.6mM), pH 5.5 및 30°C에서 최대였다고 한다.
- 쓴 호리병박 과산화효소(BGP: bitter gourd peroxidase): Akhtar 등 (2005)에 의하면, BGP는 21종의 섬유 및 다른 산업 염료(50~200mg/L)를 HOBT(1.0mM), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(0.6mM), pH 5.6 및 37°C에서 1시간 이내에 7~100% 탈색했다.
- Satar 및 Husain(2009)에 의하면, BGP는 Disperse Red 17 및 Sisperse Brown 1 염료(25~50mg/L)를 HOBT(1.0mM), 0.1M의 글리신(glycine), pH 3.0 및 37°C에서 1시간 이내에 각각 90 및 65% 탈색했다.
  - BGP는 Dr 17과 DB 1 염료(25~50mg/L)를 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(0.75mM), pH 3.0 및 40°C에서 30분 이내에 최대로 탈색했다고 한다(Satar 및 Husain, 2009).
- 토마토 과산화효소(TMP: tomato peroxidase): TMP에 의한 직접염료의 탈색은 pH 6과 40°C에서 최대였다고 한다(Matto 및 Husain, 2008).
- 무 과산화효소(WRP: white radish peroxidase): WRP는 Reactive Red 120 및 Reactive Blue 171 염료를 HOBT(1.0mM), pH 5.0 및 40°C에서 1시간 이내에 56~81% 탈색했다고 한다(Satar 및 Husain, 2009).

- 콩 과산화효소(SBP: soybean peroxidase): Knutson 등(2005)은 SBP를 사용해 Direct Yellow 11 염료를 90분 이내에 48% 탈색했다.

#### 4. 결론

- 과산화효소에 의한 산업 염료폐수의 탈색처리는 때때로 색소화합물의 불응성질에 따른 효소의 비활성화로 말미암아 탈색에 문제가 생긴다. 효소의 비활성화 영향은 반응과정 동안 적합한 흡착제를 첨가함으로써 막을 수 있다. 그래서 불응성질을 띠는 염료는 적합한 산화 환원 매개체의 도움으로 과산화효소에 의해 탈색될 수 있다고 하겠다.
- 효소-산화 환원 매개체 시스템에 의한 불응성질을 띠는 색소화합물 처리는 다양한 구조로 이뤄진 많은 염료를 겨냥한 매우 유용한 방법이라고 하겠다.
- 앞으로 과산화효소에 의한 산업 염료폐수의 탈색연구가 비용 효과적인 상업화로 이어졌으면 한다.

출처 : Qayyum Husain, "Peroxidase mediated decolorization and remediation of wastewater containing industrial dyes", *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 9(2), 2010, pp.117~140

### ◁ 전문가 제언 ▷

- 염료는 음이온, 양이온 및 이온이 아닌 염료로 분류되는데, 양이온과 이온이 아닌 발색단(chromophore) 대부분은 아조기(azo group)나 안트라퀴논(anthraquinon) 타입이다. 아조기는 가장 많이 사용되며 총 염료생산의 약 60%를 차지한다고 한다. 이 염료를 많이 취급하는 섬유와 염료산업에서 발생하는 폐수의 염료농도는 일반적으로 1g/L이라고 한다.
- 자료에 의하면, 천연 이탄(peat)은 이온화한 물질이라 표면은 음전기를 띠고 있다. 그래서 이탄은 양이온(알칼리성) 염료에 대해선 흡착능력이 커 우수한 바이오흡착제다. Basic Blue 3 및 Basic Yellow 21 염료에 대한 이탄의 바이오흡착능력은 각각 390 및 300mg/g나 된다.
  - 천연 이탄을 바이오흡착제로 사용하면 비용이 적게 들어 장점이 있다. 그러나 자원이 한정돼 있고 세계 어느 곳에서도 산출되지 않기 때문에 천연 이탄을 이용한 탈색시스템은 상업화하기에 부적합하다.
  - 천연 이탄이 생산되는 국가는 이 바이오흡착제를 이용한 염료의 탈색시스템을 적용해볼 만하다고 본다.
- 현재 세계적으로 생산되고 있는 상업용 염료는 10,000종이 넘는다. 따라서 염료폐수의 특성도 매우 다양해 염료폐수를 처리할 때 가장 적합하고 비용 효율이 높은 탈색제를 선정하는 것이 무엇보다 중요하다.
- 과산화효소(oxidase)에 의한 염료폐수의 탈색에 대한 연구는 우리나라에선 초보적 단계에 있다. 그러나 막막 분리(membrane separation)에 의한 염료폐수 처리시스템은 상업화되어 있다.
- 섬유산업은 염료폐수 발생량이 꽤 많은데, 섬유제품 kg당 평균 약 160ℓ의 용수가 소비된다고 한다. 따라서 앞으로 염료폐수가 2차 수자원이 될 수 있도록 폐수의 재활용 연구가 수행되어야 하겠다.

본 분석물은 과학기술진흥기금 및 복권기금의 지원으로 작성되었습니다.