

철환원세균을 이용한 저품위 점토의 개량 [I] : 전통적 수비법과 생물공학적 숙성법의 비교

†류 희 욱 · ¹조 경 숙 · 김 민 주 · ²강 석 영 · ³최 희 락
송실대학교 환경 · 화학공학과, ¹이화여자대학교 환경학과, ²이화여자대학교 도예과, ³부경대학교 재료공학과
(접수 : 2000. 4. 14., 게재승인 : 2000. 4. 21.)

Refinement of Low-grade Clay using Iron-reducing Bacteria [I] : Comparison of Traditional Ripening and Biotechnological Ripening

Hee Wook Ryu†, Kyung-Suk Cho¹, Min Ju Kim, Suk Young Kang², and Hee-Rak Choi³
Department of Chemical and Environmental Engineering, Soong Sil University,
¹Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University,
²Department of Ceramic Art, Ewha Womans University
³Department of Materials Engineering, Pukyong National University
(Received : 2000. 4. 14., Accepted : 2000. 4. 21.)

The traditional ripening method of clay was analyzed. An advanced refining method of clay using enrichment cultures of iron reducing bacteria was developed. After the traditional ripening, the whiteness of the clay was increased due to removal of iron impurities by inhabitant dissimilating with iron reducing bacteria. Other characteristics of the refined clay such as viscosity, plasticity, and strength were also improved by iron reducing bacteria. An advanced method of clay refinement with anaerobic enrichment cultivation of iron reducing bacteria supplemented with an extra carbon source such as glucose was suggested. When the clay was treated by the advanced method, the refinement time could be reduced to 1/6 of that required by the traditional method. The physical properties of the refined clay by the advanced method were better than those of the traditionally refined clay.

Key Words : clay ripening, iron reducing bacteria, biotechnological clay refinement.

서 론

점토 광물은 도기 · 자기제조와 같은 요업, 화장품 산업과 같은 화학공업, 제지산업 및 핵폐기물 처리공정 등 광범위한 분야에 이용되는 기초 원료이다. 예로부터 우리 나라는 요업 원료가 풍부한 요업국으로 알려질 정도로 각지에서 양질의 점토 광물이 다량 산출되었다. 그러나, 산업발전에 따른 점토 원료의 공업적 수요 증가와 막대한 양의 점토 광물의 수출로 인하여 점차적으로 양질의 점토 광물 자원은 고갈되어 가고 있다. 현재, 국내에서 생산되는 점토의 대부분은 절분순물이 대량 함유되어 있는 저품위 점토들이다. 따라서, 값싼 저품위의 점토를 매년 수백 톤씩 수출하고, 저품위 점토보다 3~5

배정도 비싼 칠 성분이 적은 양질의 점토를 수백 톤씩 수입하는 실정이다(1). 만일 저품위의 점토로부터 칠을 효과적으로 제거하여 고품위화 할 수 있다면, 수입대체 효과뿐만 아니라 수출단가를 3~5배 올릴 수 있을 것이다. 따라서, 점토 광물의 정제와 같은 가공 이용 기술의 개발을 통한 점토광물의 확보 대책과 적절한 활용대책이 시급히 마련되어야 한다.

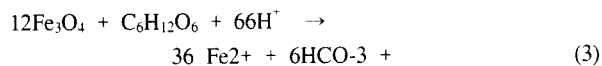
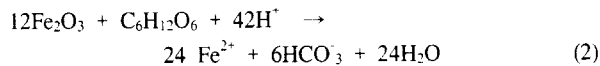
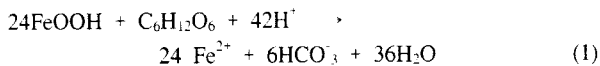
점토의 개질 작업은 크게 점토입자의 입도 조정과 탈철의 두 과정에 의해서 진행된다. 국내의 여주나 이천 등과 같은 도예 단지에서 현재 사용하는 있는 전통적인 수비법은 일종의 습식 수비법으로, 수비구에 점토 광액을 흘러내려 큰 입자로부터 작은 입자로 입자크기를 나누는 수비과정과 방치과정으로 구분할 수 있다. 수비과정 중 방치란 입도 조절이 된 점토를 불속(습한 곳)에 2~4주 동안 저장해 두어 상단에는 부드러운 점토가, 하단에는 물과 모래가 분리되도록 하는 조작이다. 이때 상단부분에서 양질의 점토를 얻을 수 있으며, 방치 시간 조절에 따라 얻어지는 점토의 성질도 달라진다. 이와 같이 점토를 습한 곳이나 물 속에 방치해 둘 경우 점토

†Corresponding Author : Department of Chemical and Environmental Engineering, Soong Sil University,
Tel : 02-820-0611, Fax : 02-812-5378
E-mail : hwryu@saint.soongsil.ac.kr

층에서 기포가 발생하는 것을 관찰할 수 있으며, 점토를 장기간 방치해 두면 악취가 발생하기도 한다. 또한, 점토를 숙성하는 점토의 색이 점점 백색화 되어 가는 경향이 있는 것으로 밝혀져 있다. 점토의 품위는 그 백색도에 의해서 결정되며, 백색도를 좌우하는 것은 점토 중의 철성분 함량이다(2-5). 점토 중에 함유된 철 성분은 점토 상품의 적색화와 내화도의 저하를 가져와 상품으로서의 가치를 떨어뜨리는 문제점이 있다(2-5).

전통적인 수비법 중 방치과정은 미생물에 의해 유기물의 분해와 더불어 불용성의 철불순물이 용출되어 나오는 것으로 예측되나, 아직까지는 점토의 숙성 기작과 효과에 대한 과학적인 규명 노력이 거의 없었다. 따라서, 우리의 전통 도예기술을 보존하고, 이를 현대의 도자기와 건축자재 등과 관련된 요업기술에 접목시켜 양질의 세라믹 제품들을 생산하기 위해서는 점토의 숙성 효과를 과학적으로 규명하고 그 효과를 증대시킬 수 있는 기술의 개발과 보급이 매우 중요하다.

혐기성 조건하에서 일부 미생물들은 유기물을 분해하는 과정에서 최종 전자 수용체로 산화철을 이용하는 이화적 철환원 (dissimilatory iron reduction) 대사 능력이 있다(6). 이러한 이화적 철환원 과정에서 다음과 같은 반응에 의해서 불용성의 철화합물(goethite, hematite, magnetite)들이 수용상으로 용해가 가능하다(7-9). 따라서, 이러한 철환원세균을 이용하여 점토중의 철성분을 제거하여 저품위의 점토를 고품위화하는 것이 가능하다.



본 논문에서는 전통적인 점토 숙성과정에서 숙성에 따른 점토의 물성 변화, 유기물성분의 변화, 미생물의 농도 변화 등을 조사하여 숙성효과를 체계적으로 규명하고자 하였다. 또한, 생물공학기술을 활용하여 점토 숙성용 미생물들을 개발하고, 이들 미생물들을 이용하여 점토를 처리하여, 처리전의 원료 점토와 생물공학기술을 활용한 숙성법과 전통 숙성법에 의해 각각 처리한 점토의 강도, 강도, 소성수축률, 입도, 점도 및 색도 등과 같은 물성 변화를 조사하였다.

재료 및 방법

전통적인 점토 숙성과정의 규명

수비과정을 거쳐 분쇄된 산청토 점토 5 kg 을 30 L 규모의 발효조에 넣어 12 L 의 수돗물을 첨가한 후 발효조를 밀폐 시켰다. 이러한 상태에서 약 25일 동안 숙성 시켰다. 용출된 철의 농도를 측정하기 위하여 점토용액을 채취하였으며, 1 주일 간격으로 점토 200 g 씩을 채취하여 미생물의 농도 및 유기물의 농도를 측정하였다.

점토 숙성용 혐기성 농화배양균의 분리

점토 숙성에 사용될 미생물의 농화배양(enrichment culture)에 사용한 배지의 성분은 K_2HPO_4 , 0.8 g; KH_2PO_4 , 0.2 g; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.2 g; NaCl , 0.2 g; $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.001 g; NaMoO_4 , 0.0001 g; CaSO_4 (saturated solution) 10 mL; yeast extract 5 g; soluble FePO_4 , 4.7 g; 증류수 1 L 이다. 배지의 pH는 7.2-7.4 이다. 산청토 점토 10 g을 500 mL의 배지가 들어있는 1 L의 혈청병에 넣고, 질소를 불어넣어 산소를 제거한 후에 butyl rubber로 밀폐시킨 후 30 °C에서 4~7 일간 배양하였다. 이렇게 얻은 배양균을 5회 연속 계대배양하여 농화배양균(철환원 균)을 얻었다. 점토 숙성용 농화배양균은 배지에서의 환원된 Fe^{2+} 의 농도 증가로 확인하였다. 농화배양과정에서 얻은 배양균을 산청토 점토에 접종하여 배양한 후 이를 점토 숙성용 종균으로 사용하였다.

농화배양균을 이용한 점토의 숙성

산청토 9 kg과 수돗물 9 L, 탄소원으로 glucose 360 g을 30 L 규모의 발효조에 넣었다. 종균으로 농화배양균을 2 L를 접종한 후 수조를 밀폐시킨 후 숙성 시켰다. 숙성과정에서 점토 반응액의 혼합여부가 숙성 점토에 미치는 영향을 규명하기 위하여, 발효조 1기는 1 일 1~2 회 정도 배지를 혼합하여 주었고, 또 하나의 발효조는 점토액을 혼합하지 않았다. 용출된 철의 농도를 측정하기 위하여 점토용액을 5 mL씩 채취하였다. 숙성 처리한 점토의 회수과정에서 숙성 점토의 세척여부가 점토의 물성에 미치는 영향도 조사하였다.

물성 측정

전통적인 방법과 농화배양균을 이용한 숙성방법을 이용하여 처리한 점토의 물성을 비교하기 위하여, 강도, 소성수축률, 입도, 점도 및 색도를 다음과 같은 방법으로 측정하였다.

1250 °C에서 소성한 시편을 만능재료시험기(4202-001, Instron)의 지지용 로울 위에 올려 놓고 시편의 중앙부를 위에서 로울로 눌러서 부러지게 하여 다음과 식으로 강도를 측정하였다.

$$\text{MOR} = 3\text{WL}/2\text{BD}^2$$

W : 시편이 부러질 때의 하중

L : 지지대간의 거리

B : 시편의 너비

D : 시편의 두께

소성수축률을 측정하기 위해 점토를 유발에 담아 증류수를 적당량 부은 후 가소성을 지닌 덩어리를 만들었다. Mould에 유화제를 발라둔 후, 잘 반죽한 점토를 mould에 빈틈이 생기지 않도록 조밀하게 넣었다. Mould를 분리하기 전에 점토에 길이 5cm정도를 표시한 후, mould에 점토가 붙지 않도록 분리하였다. 분리한 점토를 완전히 건조 후 건조시킨 성형체를 1250 °C에서 소성 시켜 길이를 측정하였다. 또한, 소성수축률을 측정한 시료의 색도는 색도계(CM1000, MINOLTA)를 사용하여 측정하였다.

건조된 점토를 30 g 채취하여 유발과 유분을 사용하여 점토를 분쇄하였다. 분쇄한 점토를 325 mesh 표준 망체로 체친 후, 입도 분석기(Maatersizer-S, Malvern)를 이용하여 입도를 측정하였다.

건조된 점토 200 g을 채취하여 유발과 유봉을 사용하여 점토를 분쇄하였다. 분쇄한 점토를 200 mesh 표준망체를 이용하여 체 친 후, 물을 45% 첨가하였다. Bowl mill에 넣고 혼합한 후, 점도계(RVDV-III, Brookfield)를 이용하여 점도를 측정하였다.

분석법

배양액중의 철농도를 분석하기 위해서 Muir의 spectrophotometric법을 이용하였다(10). Fe²⁺농도는 시료 0.1 mL에 o-phenanthroline 시약 0.4 mL를 섞고, 증류수로 2.5 mL까지 채운후 510nm 파장에서 흡광도를 측정하였다. 점토 중의 미생물의 농도는 점토와 점토용액을 원심분리하여(8000 rpm, 10 min) 회수한 침전물에 5 N NaOH용액을 첨가하여 100℃에서 30분간 중탕 처리하여 얻은 용액 중의 단백질 농도를 측정하는 간접적인 방법을 이용하여 측정하였다. 점토 중의 총 유기탄소(total organic carbon)는 TOC 분석기(Shimadzu 5000, Japan)를 사용하여 분석하였다.

결과 및 고찰

전통적인 점토의 숙성 기법의 규명

산청토 점토를 이용하여 전통적인 방법에 의해 점토를 숙성시켰을 때 숙성시간에 따른 점토용액의 pH 변화와 용출된

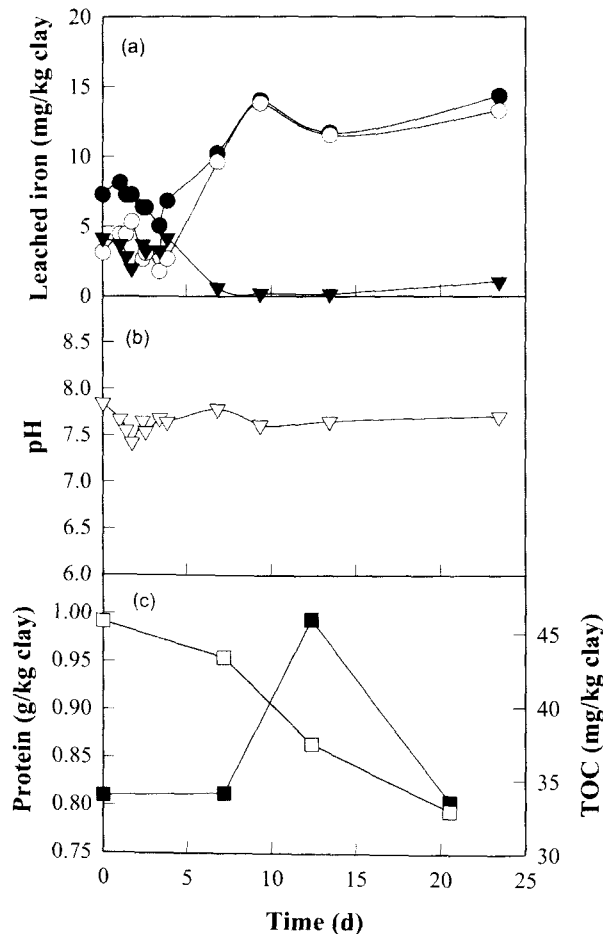


Figure 1. Time profiles of leached iron, pH, and concentration of TOC and protein during traditional ripening of the clay. (Symbols: (a) ○: Fe³⁺; ▼: Fe²⁺; ●: total iron, (b) ▽: pH, (c) □: TOC; ■: protein).

Fe²⁺의 농도변화, 미생물 농도 및 유기물 농도(TOC) 변화를 Figure 1에 도시하였다. 약 25 일간의 숙성기간 동안 점토 용액의 pH 변화는 거의 관찰되지 않았다. 또한, 숙성 10일 이후에 Fe²⁺의 용출량이 2-3 mg/kg-clay에서 약 11-14 mg/kg-clay로 급격하게 증가한 이후에는 Fe²⁺의 용출이 거의 관찰되지 않았다. 점토용액 중의 TOC 농도는 숙성기간이 증가할수록 점차로 감소하였고, 미생물 농도는 숙성 초기 3 일 동안에는 거의 변화가 없었으나, 7 일 이후부터 급격하게 증가하였다가 다시 감소하는 경향이 관찰되었다. 이러한 미생물 농도변화는 Figure 1 (a)의 Fe²⁺ 용출 시점과 잘 일치한다. 즉, 미생물들의 증식시점에서 점토에 함유된 유기물들이 감소와 Fe²⁺ 용출량 증가하는 것으로 보아, 전통적인 점토의 숙성은 토착미생물에 의해 점토에 함유된 불순물인 유기물을 분해시키고 점토 중에 함유된 산화철을 전자수용체로 이용하여 수용성인 Fe²⁺로 환원시켜 철분순물을 제거시키는 일련의 과정을 통해 점토가 안정화되는 것을 알 수 있었다.

점토 숙성용 혐기성 농화 배양균의 개발

점토 숙성용 철 환원 농화 배양액을 얻기 위해 산청토 점토를 분리원으로 하여 철환원 세균용 배지에서 5번 계대 배양한 배양액을 산청토 점토에 접종하여 철환원능을 조사하였다(Figure 2). 배양이 진행됨에 따라 배양액의 pH는 초기 7.0-7.3에서 2일 경과 후 약 5까지 감소하였고, 3일 경과 이후에는 약 4.0-4.5로 유지되었다. 배양 5일 경과 후부터 급격하게 철 환원이 진행되었고, 8일 경과 후 약 58 mg/L의 철이 환원되었다. 결과적으로 농화 배양균은 철환원 세균이 우점종임을 알 수 있었다. 농화배양액으로부터 철환원 능력을 가진 수종의 순수 균주를 분리하였으나 점토의 숙성은 현실적으로 멸균계에서 수행이 불가능 할 뿐만 아니라 분리한 단일

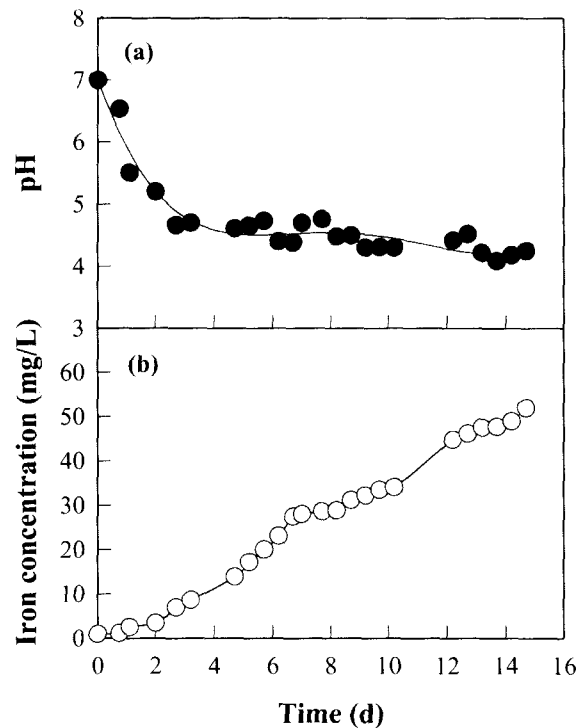


Figure 2. Iron removal from the clay by the enriched culture of iron reducing bacteria.

균주만으로 처리할 경우 탈철율이 현저하게 감소하는 것을 확인하였다. 따라서, 점토의 숙성은 순수균의 사용보다는 혼합 농화균의 사용이 바람직 한 것으로 사료된다.

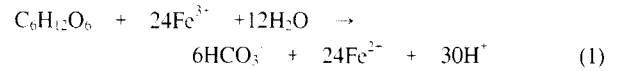
집식 배양균을 이용한 산청토의 숙성

점토 숙성용 집식 배양균을 이용하여 산청토의 숙성을 반응기 내의 점토를 매일 1~2회 혼합하여 준 경우와 혼합하지 않은 경우의 두 조건으로 수행하였다(Figure 3과 Figure 4). 점토 반응액을 1일 1~2회 혼합하는 조건에서 점토를 숙성시킨 경우에는(Figure 3) 배양 25시간 동안 탄소원으로 첨가한 glucose 농도가 초기 40 g/L에서 16 g/L까지 급속하게 감소하였고 이에 대응하여 점토 반응액의 pH도 초기 6.5에서 4.5 까지 감소하였다. 점토로부터 Fe²⁺의 용출은 배양 20 시간부터 관찰되었고, 배양 80시간 경과 후 용출된 Fe²⁺의 농도는 250 mg/kg clay 이었다.

점토 반응액을 혼합하지 않는 조건에서 숙성 실험을 수행한 경우(Figure 4), 배양 40시간 경과 후 glucose 농도는 초기 40 g/L에서 15 g/L로, 반응액의 pH는 초기 6.5에서 4.5로 저하되었다. 비혼합 배양 실험에서의 glucose 분해속도가 혼합 배양 실험의 glucose 분해속도보다 다소 느릴을 알 수 있었다. Fe²⁺의 용출은 혼합 배양한 경우와 유사하게 배양 20시간부터 관찰되었으나, 용출된 Fe²⁺의 최종 농도는 200 mg/kg

clay로, 혼합 배양의 경우보다는 적은 양의 철이 점토로부터 용출되었다. 즉, 점토를 혼합하여 숙성시키는 것이 혼합하지 않은 경우보다 철제거 효율이 좋았는데, 이는 혼합에 의해 탄소원이나 철의 물질 전달속도가 향상되었기 때문으로 사료된다.

산청토 점토의 숙성과정에서 진행되는 철불순물인 Fe³⁺의 환원반응은 탄소원으로 첨가한 glucose의 산화반응과 함께 이화적 철환원 미생물의 작용에 의해 진행되는 것으로 알려져 있다(6). 초기단계에서는 발효미생물에 의해 glucose는 각종 유기산, alcohol 및 수소가스로 분해되며, 이때 적은 양의 전자만이 Fe³⁺에 전달되기 때문에 철 환원반응은 미미하게 진행된다(11-13). 즉, 반응식 (1)과 같이 glucose가 이산화탄소로 완전히 산화되면서 동시에 철 환원반응이 수행되는 대사는 상당히 드물게 일어나는 경로로 알려져 있다.



따라서, 대부분의 철 환원반응은 아래의 반응식 (2)와 (3)과 같이, glucose의 대표적인 발효산물인 acetate와 수소의 산화과정에서 방출되는 전자를 이용하여 진행되는 것으로 알려져 있다(14-17).

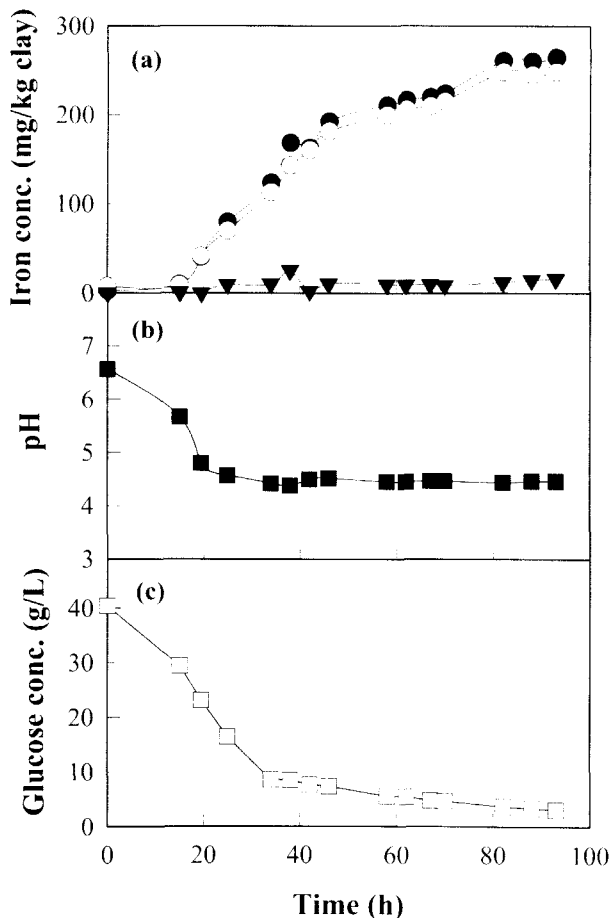
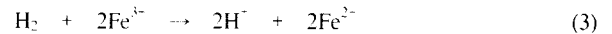
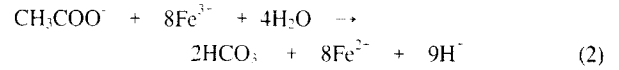


Figure 3. Biotechnological ripening of the clay by an enriched cultures (with mixing). (Symbols: (a) ○: Fe²⁺; ▼: Fe³⁺; ●: total iron, (b) □: pH, (c) □: glucose).

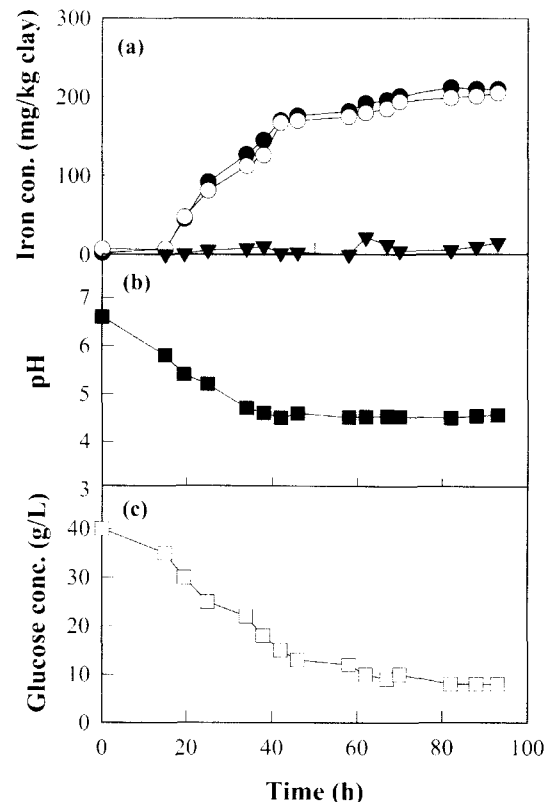


Figure 4. Biotechnological ripening of the clay by an enriched cultures (without mixing). (Symbols: (a) ○: Fe²⁺; ▼: Fe³⁺; ●: total iron, (b) □: pH, (c) □: glucose).

반응식 (2)와 같이 acetate를 이용하여 철을 환원하는 세균으로는 *Geobacter metallireducens*가 보고되고 있고(14), 반응식 (3)과 같이 수소의 산화와 더불어 철을 환원할 수 있는 균주로는 *Pseudomonas* sp.(15), *Shewanella putrefaciens*(16) 및 BrY(17) 등이 알려져 있다.

본 연구에서 사용한 철환원 농화배양액을 이용하여 산청토 점토를 숙성시키면 철 환원반응에 의한 Fe²⁺의 용출이 관찰되기 전에 탄소원으로 첨가한 glucose의 발효반응이 일어나면서 점토 반응액의 pH 저하 현상이 관찰된다(Figure 2-4). 즉, 소비된 glucose의 일부는 이산화탄소로 완전히 산화되지만 일부는 acetate와 같은 유기산으로 산화되어 반응액의 pH가 저하되는 것으로 사료된다. 점토 반응액에 acetate와 수소가 어느 정도 축적되면 이를 이용하여 철 환원반응이 본격적으로 진행되는 것으로 사료된다.

숙성 처리한 점토의 물성 비교

전통 도예에서의 점토의 수비를 통한 숙성과정과 본 연구에서 개발한 생물공학학을 이용한 숙성과정을 통한 점토의 물성(강도, 점도, 소성 수축율, 입도, 및 색도)의 변화를 조사하였다.

숙성 처리하지 않은 산청토 점토와, 전통적인 숙성방법과 철환원세균 농화배양액을 이용하여 숙성 처리한 산청토 점토의 강도를 측정된 결과를 Figure 5에 도시하였다. 숙성 처리하지 않은 산청토의 강도는 0.54 kg/mm²이었다. 반면에 전통적인 숙성방법에 의해 25일간 처리한 시료의 강도는 0.65 kg/mm²로 강도가 약 1.2배 정도 증가하여 물성이 향상되는 것을 확인하였다. 마찬가지로 철환원세균 농화배양액을 이용한 점토의 숙성법에 의해 4일간 처리한 시료의 경우에도 숙성 처리 조건에 따라 점토의 강도의 차이를 보이지만 숙성처리하지 않은 점토보다 강도가 향상되었다. 숙성기간동안 점토배양액을 혼합하지 않고 처리한 점토의 강도는 0.63 kg/mm²이었으나, 점토배양액을 1일 1-2회 혼합해 주면서 처리한 점토의 경우 물로 1회 세정한 시료의 강도는 0.77 kg/mm², 물 세정하지 않은 시료의 강도는 0.68 kg/mm² 이었다. 즉, 철환원세균을 이용하여 혼합해주면서 숙성시킨 점토를 물 세정함으로써 강도를 처리전보다 1.4배 정도 향상시킬 수 있었다.

소성수축률은 성형된 점토를 1250 °C에서 소성 할 경우의 수축율을 나타낸 것으로 수축율이 클 경우 소성 후 성형점토의 변형이나 뒤틀리는 현상 등이 발생하기 때문에 매우 중요한 물성들 중 하나이다. 점토의 숙성 처리 전후의 소성수축률 변화를 Figure 6에 도시하였다. 숙성 처리의 유무 및 숙성 처리 방법의 차이에 관계없이 20%내외로 거의 유사하였다.

또 다른 중요한 물성중의 하나인 숙성 처리 전후의 점토의 입도 변화를 조사한 결과, 입도 분포는 숙성 처리의 유무 및 숙성 처리 방법의 차이에 관계없이 거의 유사하였다(Figure 7). 이러한 결과는, 전통적 점토 숙성법뿐만 아니라, 생물공학을 활용한 점토 숙성법도 점토의 입도 분포에는 거의 영향을 주지 않음을 시사하였다.

숙성 처리 전후의 점토의 점도와 색도 변화를 Table 1에 요약하였다. 숙성 처리를 하지 않은 산청토의 점도는 350,000 cP 이었으나, 전통적인 숙성법에 의해 처리한 경우 750,000 cP, 생물공학 활용 숙성법에 의해 처리한 경우 800,000 cP로 점토의 점도가 3배 이상 향상되었다. 점토의 점도가 높을수록 가소성도 높아지므로, 점토를 숙성 처리하면 점도와 가소성이 향상된다. 일반적으로 점토의 가소성(점성)이 증가할수록 성형이 용이하며, 성형된 점토의 변형이 없고 조밀하기 때문에 강도가 증진될 뿐만 아니라 성형 점토의 소성 시 표면의 갈라지는 현상이 줄어들어 양질의 세라믹 제품들의 생산이 가능하게 된다.

숙성 처리 전후의 점토의 색도 변화를 조사한 결과, 숙성 처리하지 않은 점토의 백색도, 적색도, 황색도는 각각 58.52%, 7.34%, 25.70% 이었으나, 숙성처리에 의해 적색도는 감소하고 백색도가 증가하였다. 특히, 전통적인 숙성법에 의해 처리한 점토의 백색도와 적색도는 각각 60.01% 및 5.64% 이었으나, 생물공학 활용 숙성법에 의해 처리한 점토의 백색

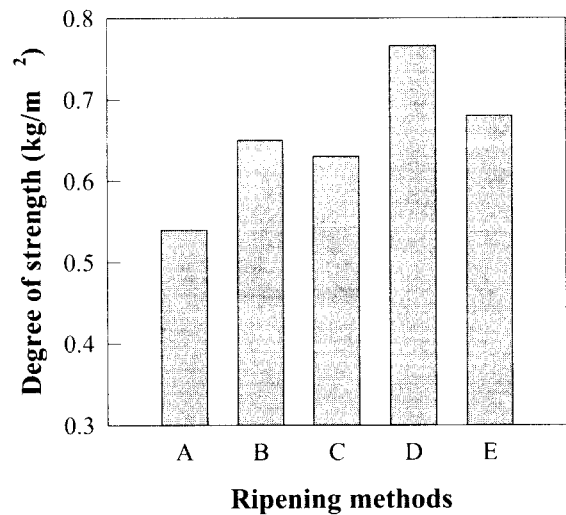


Figure 5. Degree of strength of firing clay samples which ripened by different methods. (Symbols: A: raw clay, B: traditional ripening, C: biotechnological ripening (without mixing), D: biotechnological ripening (with mixing and washing), E: biotechnological ripening (with mixing and without washing).

Table 1. Comparison of viscosity and chromaticity.

Characteristics		Raw clay	Refined clay by traditional ripening	Refined clay by advanced ripening
Viscosity (cP)		350,000	750,000	800,000
Chromaticity	Whiteness	58.52	60.01	62.07
	Redness	7.34	5.64	4.16
	Yellowness	25.70	21.79	19.00

요 약

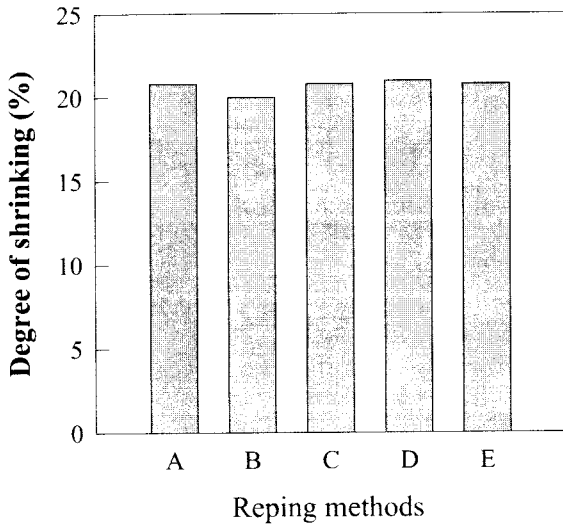


Figure 6. Degree of shrinking of firing clay samples which ripened by different methods. (Symbols: A: raw clay, B: traditional ripening, C: biotechnological ripening (without mixing), D: biotechnological ripening (with mixing and washing), E: biotechnological ripening (with mixing and without washing).

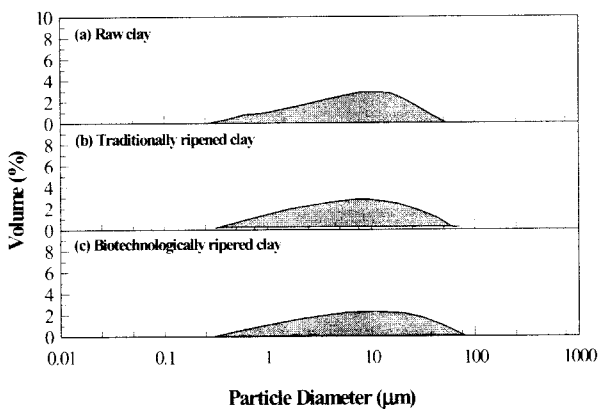


Figure 7. Distribution of particle size for clay samples. (a) raw clay, (b) traditionally ripened clay, and (c) biotechnologically ripened clay.

도와 적색도는 각각 64.07%와 4.16%이었다. 일반적으로 적색도가 낮고 백색도가 높은 점토를 양질의 점토로 분류하므로, 생물공학 활용 숙성법에 의해 처리한 점토가 전통적인 방법에 의해 처리한 경우보다 품질이 좋아진 것을 알 수 있다.

결과적으로 전통적인 점토숙성법과 생물공학을 활용한 숙성법을 이용한 철불순물의 제거특성(Figure 1과 Figure 3-4)과 물성변화들을 종합해 볼 때, 본 연구에서 제안한 철환원세균 농화배양액을 이용하는 점토숙성법은 전통적인 점토 숙성방법의 처리 시간(25일)을 약 1/6 수준이하(4일이내)로 단축시킬 수 있을 뿐만 아니라 전통적인 방법보다 더 우수한 점토의 물성을 제공할 수 있는 방법임을 의미한다. 또한, 점토 숙성조건으로 포도당과 같은 탄소원을 적당량(점토중량의 3~4 wt%) 첨가한 후 숙성기간동안에 점토 배양액을 매일 1-2회 정도 교반해 주고, 처리한 점토를 수 세정할 때 가장 우수한 물성의 고품위 점토를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

전통적으로 사용되어 왔던 점토의 숙성과정을 과학적으로 규명하였고, 철환원세균의 농화배양액을 이용하는 생명공학기술을 이용한 개량된 점토 숙성방법을 연구하였다. 전통적으로 사용되어 왔던 수비법에 의한 점토의 숙성은 토착 미생물들이 점토에 함유된 유기물을 분해하는 과정에서 철불순물을 점토로부터 제거하여 색상을 향상시킬 뿐만 아니라 점토의 점성과 가소성 및 강도를 증진시키는 효과가 있음을 알 수 있었다. 점토숙성용 철환원세균 농화배양액을 얻는 방법을 제시하였고, 점토에 탄소원을 첨가한 후 혐기적 조건에서 농화배양액을 이용한 점토 숙성 방법을 제시하였다. 생물공학기술을 활용한 개량점토 숙성법은 전통적인 점토 숙성에서 소요되는 점토의 처리 시간을 약 1/6 수준이하로 단축시킬 수 있었고, 점토로부터 철불순물을 보다 효과적으로 제거할 수 있었을 뿐만 아니라 전통적인 방법보다도 물성이 우수한 점토로 고품위화가 가능하였다.

감 사

이 논문은 1997년도 한국학술진흥재단의 학제간연구비에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

1. Korea Resources Co. (1994), Mineral statistics of Korea, Seoul.
2. Povlov, V. F. and V. Meshcheryakova (1983), Reducing the coloring effects of iron oxides in porcelain bodies, *Glass and Ceramics*, **40**, 50-152.
3. Ratzenberger, H (1988), The influence of the mineralogical composition of structural ceramics and heavy clay materials on kiln scumming and efflorescence, *Ziegelint. Int.*, **41**, 99-105.
4. Stepkowska, E. T. and S. A. Jefferis (1992), Influence of microstructure on firing color of clays, *Appl. Clay Sci.*, **6**, 319-342.
5. Ryu, H. W., K. S. Cho, Y. K. Chang, S. D. Kim, and T. Mori (1995), Refinement of low-grade clay by microbial removal of sulfur and iron compounds using *Thiobacillus ferrooxidans*, *J. Ferm. Bioeng.*, **80**, 46-52.
6. Nealson, K. H. and D. Saffarini (1994). Iron and manganese in anaerobic respiration: Environmental significance, physiology, and regulation, *Annu. Rev. Microbiol.*, **48**, 311-343.
7. Curtis, C. D (1985), Clay mineral precipitation and transformation during burial diagenesis, *Phil. Trans. K. Soc. London*, **315**, 91-105.
8. Stucki, J. W (1988), Structural iron in smectites. In *Iron in soils and clay minerals*, J. W. Stucki, B. A. Goodman, and U. Schwertmann Eds.; D. Reidel Publishing Co., Boston, pp 625-675.
9. Hints, I., S. Kiss, P. Papacostea, D. Radulescu, and M. Dragan-Bularda (1977), Application of microbiological method for diminution of Fe₂O₃ content of kaolins, In *4th Symposium of soil biology*, Rumanian National Society for soil Science, Bucharest, pp387-391.

10. Furman, N. H. (1975), *Standard methods of chemical analysis*, 6th ed., R. E. Krieger Publishing Co., Huntington, New York.
11. Lovley, D. R. (1991), Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction, *Microbiol. Rev.*, **55**, 259-287.
12. Robert, J. L. (1947), Reduction of ferric hydroxide by strains of *Bacillus polymyxa*, *Soil Sci.*, **63**, 135-140.
13. Jones, J. G., S. Gardener, and B. M. Simon (1983), Reduction of ferric iron by heterotrophic bacteria in lake sediments, *J. Gen. Microbiol.*, **130**, 45-51.
14. Lovley, D. R. and E. J. P. Phillips (1988), Manganese inhibition of microbial iron reduction in anaerobic sediments, *Geomicrobiol. J.*, **6**, 145-155.
15. Balashova, V. V. and G. A. Zavarzin (1980), Anaerobic reduction of ferric iron by hydrogen bacteria, *Microbiol.*, **48**, 635-639.
16. MacDonell, M. T. and R. R. Colwell (1985), Phylogeny of the *Vibrionaceae*, and recommendation for two new genera, *Listonella* and *Shewanella*, *Syst. Appl. Microbiol.*, **6**, 171-182.
17. Caccavo, F. Jr., R. P. Blakemore, and D. R. Lovley (1992), A hydrogen-oxidizing, Fe(III)-reducing microorganism from the Great Bay estuary, New Hampshire, *Appl. Environ. Microbiol.*, **58**, 3211-3216.