한국생물공학회지 제 15권 제 2호
Korean J. Biotechnol. Bioeng.
Vol. 15, No. 2, 208-213(2000)

철환원세균을 이용한 저품위 점토의 개량 (II) : 도자기 점토 종류별 철불순물 제거 특성

[1]조 경 숙 · †류 희 욱
[1]이화여자대학교 환경학과, †숭실대학교 환경 · 화학공학과
(접수 : 2000. 4. 17., 게재승인 : 2000. 4. 21.)

Refinement of Low-grade Clay using Iron-reducing Bacteria (II) : Removal Characteristics of Iron Impurity from Various Porcelain Clays

Kyung-Suk Cho[1] and Hee Wook Ryu†
[1]Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University
†Department of Chemical and Environmental Engineering, SoongSil University
(Received : 2000. 4. 17., Accepted : 2000. 4. 21.)

Using three types of porcelain clays such as White, Blue, and Yellow clays, which were used as raw materials for Baekja, Chungja, and common porcelains, the biological refinement by an enrichment culture of iron reducing bacteria was studied. In the biological clay refining, amounts of leached iron increased as increasing sucrose concentration, which was supplemented as a carbon and electron donor source for cell growth and iron reduction. Total amounts of the leached iron and specific rate of iron reduction were dependent on the types of the clay. Strength and chromaticity of refined clays which are important properties required for porcelain clays were improved as increasing sucrose concentration. The degree of shrinking, however, did not changed. the redness among the chromaticity of refined clays is favorably reduced through the ripening by the iron reducing bacteria. Considering iron removal efficiency and the change of physical properties, the optimal concentration of sucrose was 4%(w/w) in the clay.

Key Words : porcelain clay, biological refinement, iron reducing bacteria, chromaticity.

서 론

철은 지구상에서 가장 풍부한 광물 중의 하나로, 미생물에 의한 철의 산화 및 환원반응은 철의 순환과 분포에 중요한 영향을 미친다(1,2). 철화합물은 호기적 조건하에서 철산화 미생물에 의해 산화되며, 혐기적인 조건하에서는 유기물 산화과정에서 발생되는 전자의 수용체로 산화철(Fe^{3+})을 이용하는 철환원 미생물에 의해 환원된다(1-3). 이러한 미생물에 의한 철의 산화 및 환원은 미생물 생태학적 측면뿐만 아니라, 공학적인 활용 측면에서도 중요한 의미를 가진다. 특히, 미생물에 의한 이화적 철환원 작용은 난분해성 유독 물질로 오염된 토양이나 지하수의 정화 및 혐기성 미생물군집에 대한 독성도 평가 등의 분야에 응용된 적이 있으며, 점토로부터 불용성의 철불순물을 용출하여 제거하는 공정에도 이용될 수 있다(4-6).

도기 및 자기와 같은 요업, 화장품 산업, 및 제지산업 등에서 사용되고 있는 점토는 철 함량에 따라 그 품질이 결정되는데, 철 함량이 낮은 점토일수록 고품위의 점토로 분류된다(3, 7-9). 최근 들어 고품위 점토의 매장량이 고갈됨에 따라, 철 함량이 높은 저품위의 점토로부터 철불순물을 제거하여 고품위의 점토로 개량할 필요성이 대두되고 있다. 점토 중에 함유된 철 불순물은 산화형의 철화합물로, 이러한 산화형 철화합물은 불용성이지만 혐기상태에서 환원되면 가용성 화합물이 된다(1, 6). 따라서, 미생물을 이용하여 점토 중에 함유된 불용성의 철화합물을 가용성의 철화합물로 수용액상으로 용출해 냄으로써 점토로부터 철불순물의 제거가 가능하다.

철환원세균을 이용한 저품위 점토의 개량 기술은 상온 · 상압하에서 조업하는 저에너지 소비형 공정으로 장치가 간단하여 고정 투자비가 적게 요구되며, 탄소원을 요구하는 것 이외에는 화학약품이 필요 없으며, 폐기물 발생이 거의 없는 환경친화적 공정이다(6). 화학적 처리와는 달리 생물학적 처

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

리 과정에서는 불순물인 철성분 이외에는 중요 점토광물의 변화가 거의 없을 것으로 기대되며, 미생물 공정은 습식 공정으로 점토의 입도를 분리하기 위한 수비공정이나 자력선별 공정들과 잘 조화를 이룰 수 있다.

점토의 철함량에 따라 세라믹 제품의 고유 색상을 결정하기 때문에 점토는 철함량에 따라 다양한 용도로 활용되고 있다. 예를 들어 철성분이 적고 백색도가 우수한 백토의 경우 백자 제조에 사용되고, 철성분이 증가하면 청자의 제조에 사용된다. 또한, 철성분이 많은 경우에는 적벽돌의 제조에 활용되고 있다. 이와 같이 철함량과 백색도에 따라 다양한 품위의 점토들의 활용이 가능하다. 점토를 이용하여 다양한 종류의 요업제품이나 건축자재, 위생도기 등을 제조하는데 있어서 가장 큰 문제점중의 하나는 사용 점토가 균일하지 않다는 점이다. 동일한 광산에서 채굴한 점토일지라도 철함량과 백색도가 불균일하여 생산 제품의 질이 달라지고 불량품의 발생량이 증가되는 문제점이 있다. 동일광맥에서 채굴한 점토를 사용하여 청자나 백자를 제조하였음에도 불구하고 생산된 자기의 색상이 다른 것이 대표적인 예라 할 수 있다. 사용용도에 적합한 균질의 백색도와 철을 함유한 점토를 공급받을 수 있다면 균질의 요업제품들을 생산할 수 있을 뿐만 아니라 생산성을 높일 수 있다. 따라서, 점토를 개질 하는데 있어서 사용 용도에 적합한 백색도와 철함량을 갖는 점토로 품위를 개선하는 일이 매우 중요하다. 그러나, 기존의 물리적·화학적 선별 방법으로는 점토의 백색도와 철 함량의 조절이 어렵다. 이러한 문제들을 해결하기 위하여 본 연구진은 철환원세균을 이용한 점토숙성법을 개발하였다.

본 연구에서는 3종류의 점토원료(백자 제조용 원료로 이용되는 백토, 청자 제조용 청토 및 일반 자기 제조용 황토)를 대상으로 철환원세균을 이용하여 숙성 처리하여, 점토종류에 따른 철 용출 특성과 처리 전후의 물성 변화를 조사하였다. 또한, 대상 점토로부터 철 용출 효율과 처리 전후의 물성에 미치는 탄소원으로 첨가하는 sucrose의 농도의 영향도 규명하였다.

재료 및 방법

점토 시료

본 연구에서 사용한 점토 광물은 백자 제조용 백토, 청자 제조용 청토 및 일반 자기 제조용 황토이다. 각각의 점토 광물은 이화여대 도예과로부터 공급받았다. 실온에서 건조시킨 점토 광물을 평균 입자크기를 0.2mm 이하가 되도록 bowl mill로 곱게 분쇄한 후 실험에 사용하였다.

철환원세균 농화배양액

점토로부터 철불순물을 생물학적으로 제거하기 위해 사용한 철환원 농화배양(enrichment culture)은 다음과 같은 방법에 의해 준비하였다. 철환원세균용 배지 500mL이 들어있는 1L의 혈청병에 백토, 청토 및 황토를 각각 10g 씩 넣고, 질소를 불어넣어 산소를 제거한 후에 butyl rubber로 밀폐시킨 후 30 ℃ 에서 4-7일간 배양하였다. 철환원세균용 배지 성분은 K_2HPO_4, 0.8 g; KH_2PO_4 0.2 g; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.2g; NaCl 0.2; $MnSO_4 \cdot 2H_2O$ 0.001g; $NaMoO_4$ 0.0001 g; $CaSO_4$ (saturated solution) 10 mL; yeast extract 5 g; soluble $FePO_4$ 4.7 g; 증류수 1L 이다. 배양하는 동안에 배양액 중의 환원철(Fe^{2+})의 농도를 측정하여 Fe^{2+}의 농도가 더 이상 증가하지 않게 되면 배양액의 일부를 새 배지에 접종하였다. 이러한 방법으로 10회 연속 계대배양하여 얻은 철환원세균 농화배양액을 아래에 기술한 실험의 접종원으로 사용하였다. 철 농도분석은 Muir의 spectrophotometric법을 이용하였다(10).

점토 종류별 철 용출 특성 조사

철환원세균 농화배양액을 이용한 백토, 청토 및 황토 점토로부터 철불순물 용출 제거 실험은 1L의 혈청병을 이용하여 수행하였다. 혈청병에 각각의 점토 300g, sucrose 12g (점토 중량의 4%에 해당), 수돗물 700mL 을 넣고 철환원세균 농화배양액을 50mL 접종한 후, 암모니아수를 이용하여 용액의 pH가 6.5 가 되도록 조절하였다. 배양 용기에 질소가스를 불어넣어 상부 공기를 질소가스로 치환시킨 후, butyl 고무마개를 이용하여 밀폐시켰다. 발효가스를 포집하기 위해 butyl 고무마개에 30 mL의 주사기를 꽂은 채로 30 ℃에서 배양하였다. 배양하는 동안 1일에 1회씩 배양용기 바닥에 침전된 점토를 약 1분 가량 흔들어 주었다. 용출된 Fe^{2+}의 농도를 측정하기 위해 주사기를 이용하여 배양용기의 상등액 1mL을 주기적으로 채취하여 철농도를 분석하였다.

철 용출 효율에 미치는 탄소원 농도의 영향

백토, 청토 및 황토 점토 종류별로 철 용출 효율에 미치는 탄소원 농도의 영향을 조사하기 위해 sucrose를 점토 중량의 1, 2, 3, 4, 5%(w/w) 농도가 되도록 첨가하여 철 용출 특성을 조사하였다. Sucrose 농도 변화 조건을 제외한 모든 실험 조건은 상기에 기술한 점토 종류별 철 용출 실험과 동일한 방법으로 수행되었다.

물성 측정

철불순물 제거 전후의 점토의 물성을 비교하기 위하여, 강도, 소성수축률 및 색도를 다음과 같은 방법으로 측정하였다.

1250 ℃에서 소성한 시편을 만능재료시험기(4202-001, Instron)의 지지용 로울 위에 올려놓고 시편의 중앙부를 위에서 로울로 눌러서 부러지게 하여 강도를 측정하였다. 점토를 유발에 담아 증류수를 적당량 붓고 잘 반죽한 점토를 유화제를 바른 mould에 빈틈이 생기지 않도록 조밀하게 넣었다. Mould를 분리하기 전에 점토에 길이 5cm 정도를 표시한 후, mould에 점토가 붙지 않도록 분리하였다. 분리한 점토를 완전히 건조 후 1250℃ 에서 소성시켜 길이를 측정하여, 소성 전후의 길이를 비교하여 소성수축률을 계산하였다. 또한, 소성수축률을 측정한 시료의 색도는 색도계(CM1000, MINOLTA)를 사용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

점토 종류별 철 용출 특성

철환원세균을 이용한 점토의 철불순물 제거 반응의 유기물의 산화와 더불어 진행되는 이화적 철환원반응이다(1,2,6).

점토의 유기물의 농도는 매우 낮으므로, 이화적 철환원반응을 촉진시키기 위해서는 점토에 유기물을 첨가해 주는 것이 필요하다. 철환원반응에 미치는 유기물 종류의 영향을 조사한 결과, glucose나 sucrose와 같은 값싼 당류가 이용 가능함을 알 수 있었다(6). 따라서, 본 연구에서는 sucrose를 점토 중량의 4%(w/w) 첨가하여 점토 종류에 따른 철 용출 특성을 조사하였다.

청자의 원료로 사용되고 있는 청토에 탄소원으로 sucrose를 첨가하였을 경우 숙성 시간에 따른 점토액의 pH와 용출된 철농도의 변화를 Figure 1에 도시하였다. 초기 2일 동안에는 첨가한 sucrose가 미생물에 의해 분해되어 유기산이 축적됨에 따라 점토액의 pH는 7에서 5까지 감소하였으나, 이러한 유기물이 발효되는 동안에는 철용출은 관찰되지 않았다. 그러나, 2일 이후부터는 철용출이 활발하게 관찰되어 배양 6일에는 약 350mg/L 의 철용출이 관찰되었다. 이러한 결과로부터, 우선 발효미생물군에 의해 sucrose가 acetic acid와 수소로 분해된 후, 철환원 미생물군이 이를 전자 공여체로 이용하여 철을 환원하여 용출하는 것을 알 수 있었다(1,2,6).

백자의 원료로 사용되고 있는 백토에 탄소원으로 sucrose를 첨가하여 철환원 특성을 조사하였다(Figure 2). 청토에서 관찰된 철 용출 특성과 유사하게, 초기 2일 동안에는 첨가한 sucrose가 미생물에 의해 분해되어 유기산이 축적됨에 따라 점토액의 pH는 7에서 4.2까지 감소하였으나, 이러한 유기물이 발효되는 동안에는 철용출은 관찰되지 않았다. 그러나, 2일 이후부터는 철용출이 활발하게 관찰되었다.

Figure 3에 황토에 sucrose를 첨가하여 철 용출 특성을 조사한 결과를 도시한 것이다. 초기 1일 동안에는 첨가한 sucrose가 미생물에 의해 분해되어 유기산이 축적됨에 따라 점토액의 pH는 7에서 5까지 감소하였으나, 이러한 유기물이 발효되는 동안에는 철용출은 관찰되지 않았다. 그러나, 1일 이후부터는 철용출이 활발하게 관찰되어, 최고 880mg/L 까지 용출되었다.

청토, 백토 및 황토로부터 철용출 효율에 미치는 sucrose 농도의 영향을 조사하였다. 청토에 sucrose를 점토 중량의

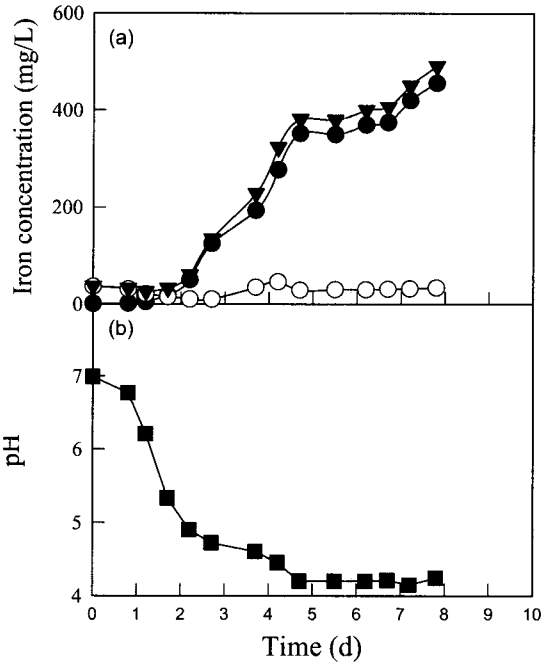

Figure 2. Time profiles of iron leached iron(a) and pH(b) during microbial refining of White clay supplemented with 4% sucrose. (Symbols: ○: Fe^{3+}; ●: Fe^{2+}; ▼: total iron).

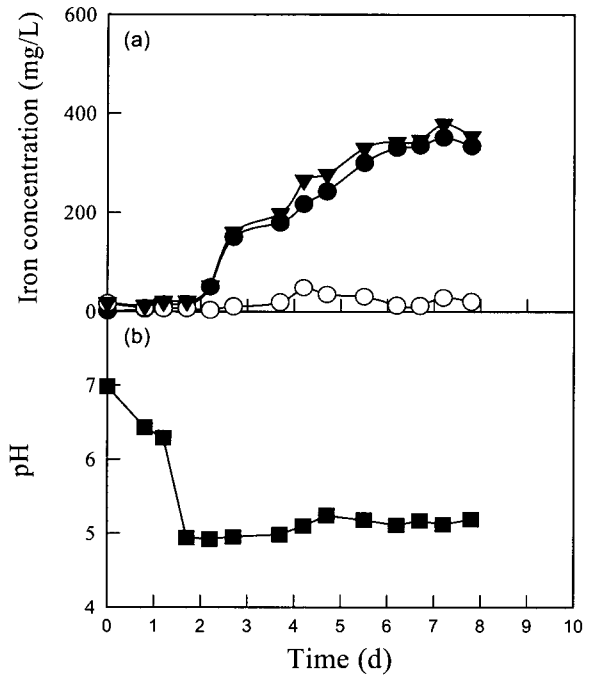

Figure 1. Time profiles of iron leached iron(a) and pH(b) during microbial refining of Blue clay supplemented with 4% sucrose. (Symbols: ○: Fe^{3+}; ●: Fe^{2+}; ▼: total iron).

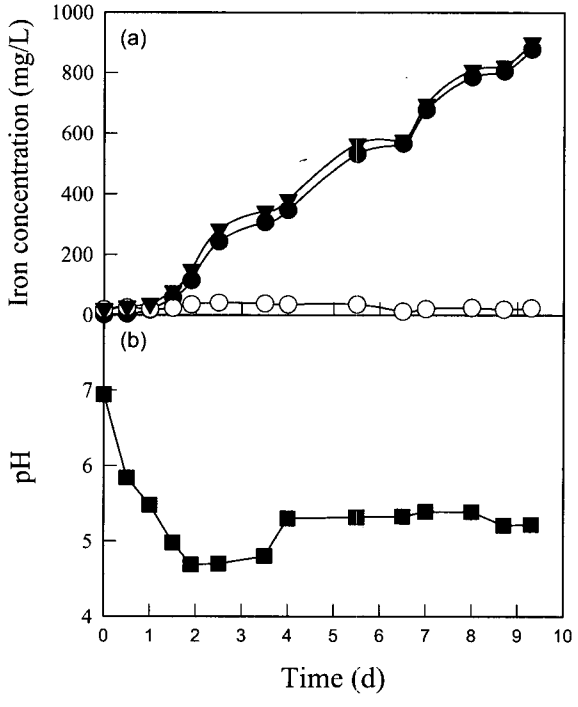

Figure 3. Time profiles of iron leached iron(a) and pH(b) during microbial refining of Yellow clay supplemented with 4% sucrose. (Symbols: ○: Fe^{3+}; ●: Fe^{2+}; ▼: total iron).

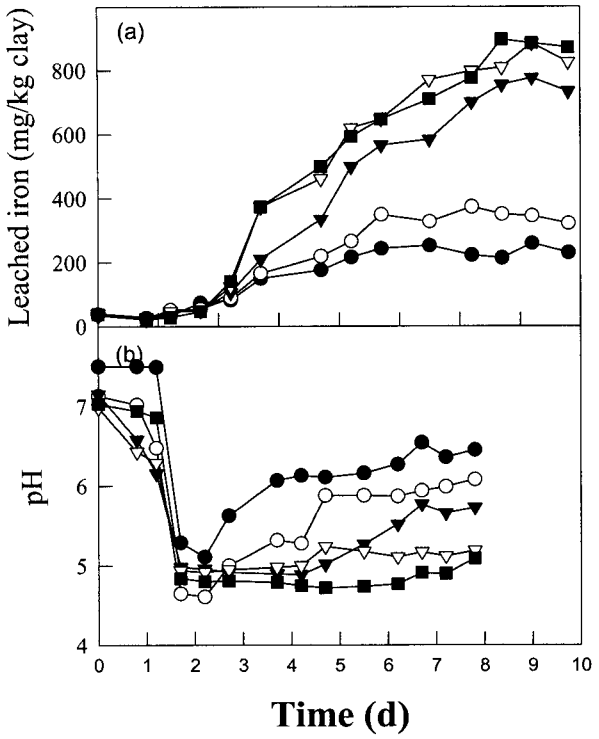

Figure 4. Microbial iron leaching from blue clay at different sucrose concentration. (Symbols: sucrose concentration(wt%), ●: 1%; ○: 2%; ▼: 3%; ▽: 4%; ■: 5%).

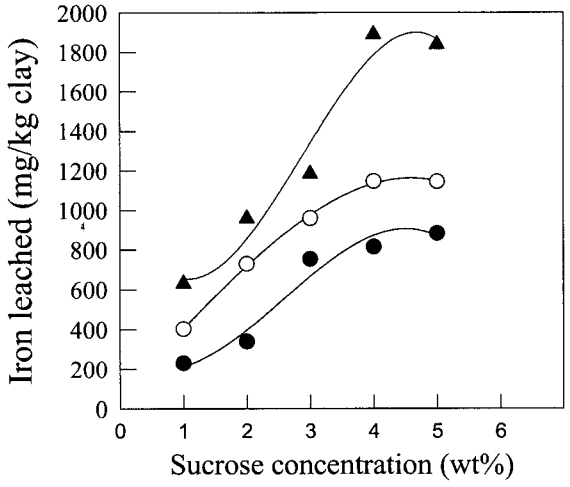

Figure 5. Effect of sucrose concentration on maximum iron concentration leached from clay samples. (Symbols: ●: Blue clay; ○: White clay; ▲: Yellow clay).

1, 2, 3, 4 및 5% 첨가한 조건에서의 배양 시간에 따른 반응액의 pH 변화와 철용출량을 Figure 4에 도시하였다. 4%까지는 sucrose의 첨가량이 증가할수록 철 용출량이 증가하였으나, 4% 이상에서는 철 용출량이 거의 유사하였다.

Sucrose 농도별로 각각의 점토로부터 용출된 철의 최대농도 및 철용출속도를 계산하여 Figure 5~6에 도시하였다. 점토의 종류에 관계없이 sucrose 첨가량이 4% 까지는 sucrose의 첨가량이 증가할수록 용출된 철의 최대농도도 증가하였다 (Figure 5). 이는 점토로부터 철이 용출되는 반응은 이화적

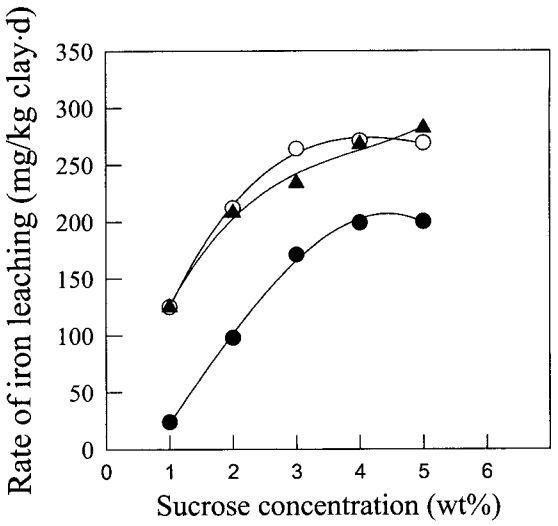

Figure 6. Effect of sucrose concentration on iron leaching rates from clay samples. (Symbols: ●: Blue clay; ○: White clay; ▲: Yellow clay).

철환원반응이므로, 탄소원의 첨가양이 증가할수록 탄소원의 산화로부터 방출되는 전자가 많기 때문에 철환원 반응이 활발하게 일어났기 때문으로 사료된다. Sucrose를 5% 첨가하였을 경우 4%와 거의 유사한 농도의 철이 용출되었다.

일반적으로, 점토의 색상이 백색일수록 산화철의 함량이 적고, 적색도가 높을수록 산화철이 많이 존재한다(7-9). 본 연구에서 사용된 3종류의 점토의 경우 색도를 기준으로 할 때 백토 < 청토 < 황토 순으로 산화철의 함량이 높다. 점토 단위 중량당 용출된 철의 양은 황토가 가장 많았고, 청토가 가장 적었다. 그런데, 백토에 비해 청토의 산화철 함량이 높음에도 불구하고 철환원세균에 의해 용출된 철의 농도는 백토가 높다. 이와 같이 점토의 따라 용출된 철함량의 차이가 발생하는 것은 철환원세균에 의한 철화합물의 환원반응은 점토 중에 함유된 철화합물의 형태에 많은 영향을 받는 것으로 알려져 있다(11).미생물에 의한 철이 환원되는 정도는 ferric hydroxide ($Fe(OH)_3$) > goethite (FeOOH)> hematite (Fe_2O_3)의 순으로 진행되며, 결정화 정도가 낮을 수록 환원되기 쉬운 것으로 밝혀져 있다(11). 즉, 청토에 존재하는 철화합물은 백토에 비해 상대적으로 미생물에 의해 환원되기 곤란한 hematite 형태로 존재하는 비율이 높기 때문에, 백토보다 철함량이 많음에도 불구하고 용출될 수 있는 철의 양이 적은 것으로 사료되었다. 이러한 결과로부터, 철환원세균에 의해 점토로부터 철이 용출되는 반응에는 점토 자체의 철함량 뿐만 아니라, 철화합물의 형태도 주요한 변수로 작용함을 알 수 있었다.

각각의 점토로부터 철용출속도를 sucrose 첨가량에 따라 비교해보면, 철용출 속도는 sucrose 첨가량이 1% 에서 3%로 증가하면 급격하게 증가하였으나, 3% 이상의 sucrose 농도에서는 철용출 속도가 매우 완만히 증가하거나 거의 변화가 없었다 (Figure 6). 철용출 속도까지 첨가점토 종류에 관계없이 최대 철용출속도는 sucrose를 4% 첨가하였을 때 얻어졌다. 청토, 백토, 황토의 최대 철용출속도는 각각 200, 271,

및 282mg · kg-clay^{-1} · d^{-1} 로, 백토와 황토가 거의 유사한 철 용출 속도를 보이는 반면, 청토의 철용출속도는 상대적으로 낮았다.

점토 종류별 물성의 비교

청토, 백토, 황토 점토에 탄소원으로 sucrose를 1~5% 첨가한 조건에서 숙성처리하여 얻은 점토의 강도를 측정한 결과를 Table 1에 정리하였다. 청토의 경우, 처리 전 청토원료의 강도는 0.86kg/mm^2 이었으나, sucrose를 3% 이상 첨가한 조건에서 숙성 처리한 시료의 강도는 0.93~0.95kg/mm^2 로 강도가 약간 증가함을 알 수 있었다. 백토와 황토의 경우에도 청토와 유사한 경향을 나타내었는데, 생물학적 철용출 후의 백토의 강도는 0.55kg/mm^2 에서 0.60~0.66kg/mm^2 으로, 황토의 강도는 0.74 kg/mm^2 에서 0.84~0.86kg/mm^2 으로 증가하였다. 전체적으로 점토의 종류에 관계없이 강도가 증가됨을 의미한다.

Table 2에 청토, 백토, 황토 점토에 sucrose를 1~5% 첨가한 조건에서 숙성처리하여 얻은 점토의 수축률 변화를 나타내었다. 점토의 종류는 물론 첨가한 탄소원의 농도에 상관없이 숙성 처리 전후의 점토의 수축률은 거의 변화되지 않았다.

황토에 탄소원으로 sucrose 1~5% 첨가하여 처리한 점토의 색도를 측정한 결과를 Figure 7에 도시하였다. 황토원료의 색도는 각각 백색도 52%, 적색도 7.1% 및 황색도 21%로 매우 붉은 색상을 가지고 있다. 숙성 처리한 점토의 경우 sucrose의 첨가량이 증가할수록 백색도는 다소 증가한데 반하여 점토중의 산화철 농도에 가장 많은 영향을 미치는 적색도의 경우 sucrose의 첨가량이 증가할 수록 약 7.1%에서 4.8%까지 현격하게 감소하였다. 또한, 황색도는 sucrose 첨가량이 증가할수록 약간 감소하였다. 이러한 결과는 Figure 5와 6에서 본 바와 같이 sucrose 농도가 증가할 수록 점토로 부터 용출된 철의 양이 증가한 결과와 잘 일치한다. Sucrose 첨가량을 점토중량의 4% 이상을 첨가할 경우 색도와 철 용출에 큰 영향을 미치지 못하였다. 철 용출량과 색도 향상효과 등을 고려할 때 전자공여체로 작용하는 sucrose의 첨가량이 점토중량의 4%일 때 점토에 함유된 산화철을 환원시키기 위해 필요로 하는 전자가 충분히 공급되는 것으로 판단된다.

Sucrose를 4% 첨가한 조건에서 숙성 처리한 청토와 백토의 색도 변화를 Table 3에 제시하였다. 숙성 처리하지 않은 청토의 백색도, 적색도 및 황색도는 각각 63.7%, 2.45% 및 18.04% 이었으나, 숙성처리에 의해 적색도와 황색도는 각각 2.13%와 16.79% 로 감소한 반면, 백색도는 64.27% 로 증가하였다. 백토의 경우도 숙성 처리에 의해 적색도는 1.30%에서 0.72% 로, 황색도는 13.13% 에서 10.85% 로 감소한 반면, 백색도는 84.15% 에서 85.62% 로 증가하였다. 청토와 백토는 황토와 달리 원료점토의 적색도가 2.45% 와 1.3% 로 황토(7.1%)에 비해 매우 낮기 때문에, 많은 철이 용출되었음

Table 1. Effects of clay type and sucrose concentration on strength.

Sample	Strength(kg/mm^2)					
	Raw clay	Refined clay				
		Sucrose concentration (%, w/w)				
		1	2	3	4	5
Blue clay	0.86	0.88	0.92	0.95	0.93	0.94
White clay	0.55	0.57	0.62	0.60	0.66	0.66
Yellow clay	0.74	0.78	0.79	0.84	0.86	0.83

Table 2. Effects of clay type and sucrose concentration on shrinking.

Sample	Shrinking(%)					
	Raw clay	Refined clay				
		Sucrose concentration (%, w/w)				
		1	2	3	4	5
Blue clay	21.0	21.5	22.0	21.5	21.0	21.0
White clay	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5
Yellow clay	20.8	21.0	21.0	21.5	21.0	21.5

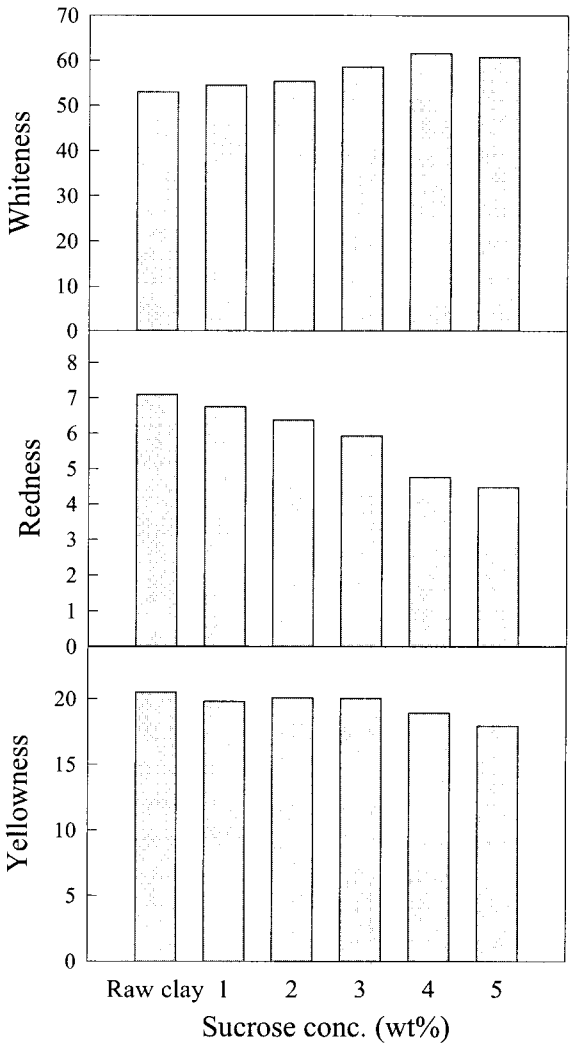

Figure 7. Effect of sucrose concentration on chromaticity of Yellow clay.

Table 3. Comparison of chromaticity.

Chromaticity (%)	Sample			
	Blue clay		White clay	
	Raw	Refined	Raw	Refined
Whiteness	63.7	64.27	84.15	85.62
Redness	2.45	2.13	1.30	0.72
Yellowness	18.04	16.79	13.13	10.85

에도 불구하고 색도의 변화정도가 상대적으로 미미하게 나타났다. 그러나, 개량점토의 적색도와 황색도 감소됨에 따라 전체적인 명도가 현저하게 개선된 것을 관찰할 수 있었다.

요 약

백자, 청자 및 일반 자기 제조용 점토인 3종류의 점토(백토, 청토, 황토)를 철환원 미생물을 이용한 숙성과정을 통해 점토의 개질을 수행하였다. 철환원 미생물을 이용한 숙성기간 동안 점토 종류에 따른 철환원 및 용출특성과 숙성된 점토들의 물성 변화를 조사하였다. 숙성기간동안 점토의 철용출량은 점토의 종류에 관계없이 탄소원인 sucrose의 첨가량이 증가할수록 증가하였지만, 총 철용출량과 용출속도는 점토의 종류에 의존하였다. 숙성점토는 원료물질과 비교하여 sucrose의 첨가량이 증가함에 따라 수축율 변화없이 강도와 색도가 향상되었다. 점토의 색도는 점토의 종류에 많은 영향을 받았으며, 점토의 숙성과정은 색도 중 적색도가 가장 많이 감소하는 효과를 제공하였다. 숙성점토의 물리적 특성과 탈철양을 고려할 때, 점토 중에 함유된 철환원을 전자공여체로 제공되는 sucrose의 최적 첨가량은 4wt% 임을 확인하였다.

감 사

이 논문은 1997년도 한국학술진흥재단의 학제간 연구비에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

1. Nealson, K. H. and D. Saffarini (1994). Iron and manganese in anaerobic respiration: Environmental sugnificance, physiology, and regulation, *Annu. Rev. Microbiol.*, **48,** 311-343.
2. Lovley, D. R. (1991), Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction, *Microbiol. Rev.*, **55,** 259-287.
3. 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.
4. Lovley, D. R. and D. J. Lonergan (1990), Anaerobic oxidation of toluene, phenol, and *p*-cresol by the dissimilatory iron-reducing organism, GS-15, *Appl. Environ. Microbiol.*, **56,** 1858-1864.
5. Zelles, L., I. Scheunert, and F. Korte (1986), Determination of the effect of pentachlorophenol on the bioactivity of soils by the iron-reducing test. *Chemosphere*, **15,** 309-315.
6. Lee, E. Y., K. S. Cho, Ryu, H. W., and Y. K. Chang (1999), Microbial removal of Fe(III) impurities from clay using dissimilatory iron reducers, *J. Biosci. Bioeng.*, **87,** 397-399.
7. Povlov, V. F. and V. Meshcheryakova (1983), Reducing the coloring effects of iron oxidis in porcelain bodies, *Glass and Ceramics*, **40,** 50-152.
8. Ratzenberger, H (1988), The influence of the mineralogical composition of structural ceramics and heavy clay materials on kiln scumming and efflorescence, *Ziegelind Int.*, **41,** 99-105.
9. Stepkowska, E. T. and S. A. Jefferis (1992), Influence of microstructure on firing color of clays, *Appl. Clay Sci.*, **6,** 319-342.
10. Furman, N. H. (1975), *Standard methods of chemical analysis*, 6th ed., R. E. Krieger Publishing Co., Huntington, New York.
11. Phillips, E. J. P., D. R. Lovley, and E. E. Roden (1993), Composition of non-microbially reducible Fe(III) in aquatic sediments, *Appl. Environ. Microbiol.*, **59,** 2727-2729.