

철 환원 박테리아에 의한 산화철의 환원과 환원된 철을 이용한 TCE 제거에 관한 연구

신화영 · 박재우[†]

한양대학교 토목공학과

(2004년 11월 10일 접수, 2005년 1월 28일 채택)

Microbial Reduction of Iron Oxides and Removal of TCE using the Iron Reduced by Iron Reducing Bacteria

Hwa-Young Shin · Jae-Woo Park[†]

Department of Civil Engineering, Hanyang University

ABSTRACT : In situ permeable reactive barrier (PRB) technologies have been proposed to reductively remove organic contaminants from the subsurface environment. The major reactive material, zero valent iron (Fe⁰), is oxidized to ferrous iron or ferric iron in the barriers, resulting in the decreased reactivity. Iron-reducing bacteria can reduce ferric iron to ferrous iron and iron reduced by these bacteria can be applied to dechlorinate chlorinated organic contaminants. Iron reduction by iron reducing bacteria, *Shewanella algae* BrY, was observed both in aqueous and solid phase and the enhancement of TCE removal by reduced iron was examined in this study. *S. algae* BrY preferentially reduced Fe(III) in ferric citrate medium and secondly used Fe(III) on the surface of iron oxides as an electron acceptor. Reduced iron formed reactive materials such as green rust, ferrihydrite, and biochemical precipitation. These reactive materials formed by the bacteria can enhance TCE removal rate and removal capacity of the reactive barrier in the field.

Key Words : Trichloroethylene, Dechlorination, Iron Oxide, Iron Reducing Bacteria, *Shewanella Algae* BrY

요약 : 철을 이용한 반응벽체 (permeable reactive barrier, PRBs) 기술은 유기 화합물로 오염된 지하수를 환원적 반응에 의해 정화시키는 공법이다. 벽체의 매질로 주로 사용되는 영가 철은 반응이 진행됨에 따라 점차 2가 및 3가 철로 산화되어 제거능이 점차 저감된다. 자연계에 존재하거나 동정된 철 환원 박테리아는 산화된 Fe(III)를 Fe(II)로 환원시키는 능력을 가지고 있으며 이와 같이 환원된 Fe(II)는 반응 표면적을 넓히고 다시 할로젠 유기 화합물을 환원적으로 제거할 수 있도록 한다. 본 연구는 철 환원 박테리아로 순수균인 *Shewanella algae* BrY에 의한 산화철의 환원 경향을 aqueous phase와 solid phase로 나누어 관찰하고 환원된 철이 TCE 제거에 미치는 영향을 iron(II,III) oxide와 iron(III) oxide를 대상으로 하여 파악하는 것을 목표로 하였다. 박테리아는 배지 내에 존재하는 Fe(III)를 우선적으로 사용하여 Fe(II)로 환원시켰으며 선택성은 떨어지지만 입자상의 산화철 표면에 존재하는 Fe(III)도 환원시켰다. 또한 동량의 산화철이 존재할 때 iron(II,III) oxide에 비해 박테리아가 전자수용체로 사용할 수 있는 Fe(III)가 풍부한 iron(III) oxide의 환원이 더 잘 일어남을 알 수 있었고, 환원된 Fe(II)는 박테리아 또는 다른 철 산화물과 침전을 형성하였으며 TCE와의 반응속도 및 제거 능력을 향상시키는 것으로 판단된다.

주제어 : TCE, 탈염소화, 산화철, 철 환원 박테리아, *Shewanella algae* BrY

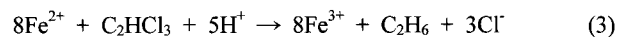
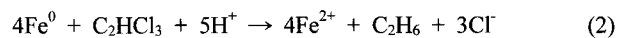
1. 서론

최근 수년간 염소계 유기화합물과 중금속 등으로 오염된 토양 및 지하수를 처리하기 위한 pump and treat 공법을 대체하는 수동적 정화공법으로 영가 철 (zero-valent iron) 을 반응 매질로 이용한 반응성 투수벽체 (permeable reactive barriers) 에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다.^{1~8)} 영가 철 (Fe⁰)은 -409 mV의 표준 환원전위 (E_h⁰)를 띠며 식 (1)과 같이 산화되고 이와 같은 철의 산화 반응으로 인해 알킬할라이드, 탄산염, 황산염, 질산염 등과 같이 환원 가

능한 오염물질이 환원될 수 있다.



이 중 트리클로로에틸렌 (trichloroethylene, TCE)과 같은 할로젠 화합물은 혐기적 조건에서 철과 물이 존재할 때 탈할로젠화 과정을 거치는데, TCE의 탈염소화 반응기작은 다음의 식 (2), (3)과 같다.⁴⁾



토양 및 지하수 내 오염을 환원적으로 제거하는 데에 사

[†] Corresponding author

E-mail: jaewoopark@hanyang.ac.kr

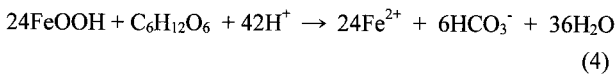
Tel: 02-2290-1483

Fax: 02-2293-9977

용되는 영가 철은 위와 같은 반응에 의해 산화되어 점차 오염 제거 효율이 저하되는 경향이 있는데, Phillips *et al.* (2000)의 연구에 의하면 지하수 내 우라늄 오염 제어를 위해 미국 테네시주 Oak Ridge에 설치된 Fe⁰ 반응벽체는 약 15개월이 지나면서 대부분의 반응벽에서 부식이 일어나 산화철이 반응층 표면에 침전되어 오염물 분해속도가 감소되었다. 따라서 철이 포함되어 있는 반응벽체의 수명 연장 및 오염물질 제거 효율의 향상을 위해 미생물을 적용시키는 방법에 대한 연구가 진행되어 왔다.⁸⁻¹¹⁾

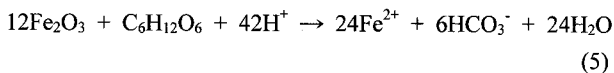
철 환원 박테리아는 3가 철을 전자수용체로 사용하고 당류, 아미노산, 용존 유기물들을 전자 공여체로 사용하며 호흡한다. 철 환원 박테리아가 대표적 산화철인 goethite, hematite, magnetite를 전자수용체로 이용하여 에너지를 얻는 반응은 다음의 식 (4)~(6)과 같다.^{12,13)}

Goethite reduction



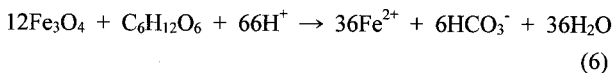
$$\Delta G^\circ = -1308.54 \text{ kJ/mol}$$

Hematite reduction



$$\Delta G^\circ = -1276.38 \text{ kJ/mol}$$

Magnetite reduction



$$\Delta G^\circ = -1872.95 \text{ kJ/mol}$$

Gerlach *et al.*(2000)과 Gandhi *et al.*(2002)에서는 Carbon tetrachloride, TCE, Cr(VI), sulfate, nitrate 등과 같은 유기 화합물 및 중금속의 오염 제거에 dissimilatory iron-reducing bacteria에 의한 철 환원이 제거율 상승의 효과를 준다는 연구를 수행하였다.^{9,10)} 그러나 반응벽체의 제거 효율을 향상시키기 위해 주입되는 철 환원 박테리아의 역할 및 효과에 비해 박테리아와 Fe(III)의 반응과정과 환원 반응으로 생성되는 Fe(II)가 오염물질 분해과정에 참여하는 시점을 상세히 규명하기 위한 연구가 매우 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 토양 및 지하수 내의 대표적 오염물질 중의 하나인 TCE로 오염된 지하수를 처리하기 위한 반응 매질로 철을 사용하는 데에 있어 매질의 사용기간을 연장시키고 TCE의 제거 효율을 높이기 위한 방법으로 박테리아에 의한 철 환원이라는 생물학적 기작을 적용하였다. 철 환원 박테리아로는 *Shewanella algae* BrY를 선정하여 iron(II,III) oxide와 iron(III) oxide 같은 산화철을 환원시키는 능력 및 경향을 파악하고자 하였다. 즉, 박테리아가 전자수용체로 Fe(III)를 이용함에 따라 환원되어 발생하는 Fe(II)의 농도변화를 aqueous와 solid phase로 나누어 관찰하여 TCE의 탈염소화에 관여하는 철산화물의 형성을 살펴

고 iron(II,III) oxide와 iron(III) oxide 각각에 대한 박테리아의 철 환원능을 비교하였다. 또한 환원된 철에 의한 TCE 제거 능력 향상의 가능성도 평가하여 보고자 하였다.

2. 실험 방법 및 분석

2.1. 연구재료

본 연구에서는 대상오염물질로 Aldrich사의 TCE를 농도 30 mg/L로 하여 사용하였으며, Fisher사의 iron filings, iron (II,III) oxide (Fe₃O₄), iron(III) oxide (Fe₂O₃)를 반응매질로 사용하였다. 또한 철 환원 박테리아로는 ATCC사에서 *Shewanella algae* BrY (ATCC number 51181)를 구입하여 초기 균수 증대를 위해 25°C, 호기성의 tryptic soy broth에서 150 rpm의 조건으로 15시간 동안 증식시킨 후 균체를 원심분리 회수하여 ferric citrate 배지에 주입하고 혐기 조건에서 순수 배양하여 사용하였다. 주 배양액으로 사용된 ferric citrate medium의 구성성분은 Table 1에 나타낸 바와 같으며 배양한 *S. algae* BrY의 주사형 전자 현미경 (Scanning Electron Microscope, JSM 5410LV, JEOL, Japan) 관찰 결과는 Fig. 1과 같다.¹⁴⁾ 외부로부터의 오염을 방지하기 위해 미생물 조작에 사용되는 serum bottle, pipette tip, syringe needle 등의 기구는 모두 121°C로 15분간 가압멸균한 후 사용하였다.

Table 1. Composition of the ferric citrate medium

Ingredients	Amount
Ferric citrate	13.7 g
NaHCO ₃	2.5 g
KCl	0.1 g
NH ₄ Cl	1.5 g
NaH ₂ PO ₄	0.6 g
Wolfe's Vitamin Solution	10.0 mL
Wolfe's Mineral Solution	10.0 mL
Sodium lactate	5.14 mL
Distilled water	1.0 L



Fig. 1. Scanning electron microscope image of purely cultured *Shewanella algae* BrY.

2.2. TCE가 *Shewanella algae* BrY에 미치는 독성영향 실험

주 오염물질로 사용되는 TCE의 독성이 박테리아의 성장에 영향을 끼쳐 철환원능 저해의 원인으로 작용하는지의 여부를 파악하기 위해 serum bottle에 ferric citrate medium 100 mL를 넣어 가압멸균하고 질소가스를 치환한 후, 계대 배양한 균체 2 mL를 주입하고 각각의 시료에 TCE를 0, 5, 10, 30 mg/L 주입하였다. 각각의 시료는 고무마개 (butyl rubber stopper)를 테플론 테입으로 감싸 밀봉하고 30°C의 암소에서 배양하면서 반응시간에 따라 박테리아의 생균수 및 TCE 농도를 측정하여 비교하였다.

2.3. *Shewanella algae* BrY의 철환원능 실험

S. algae BrY의 산화철 환원능을 관찰하기 위해 25 mL의 corex vial에 Table 2와 같은 조건으로 시료를 준비하여 실험하였다. 실험에 사용된 ferric citrate 배지는 혐기성 상태 유지를 위해 용액 내를 질소가스로 치환한 후 가압멸균하여 주입하였으며 초기 주입한 균체 농도는 10⁶ cell/mL로 조절하였다. 모든 시료는 혐기성 상태 유지를 위해 head space를 없게 하고 상온에서 rotary shaker로 교반시키며 반응을 관찰하였다.

2.4. 산화철 및 박테리아에 의해 환원된 철에 의한 TCE 제거 실험

Iron(II,III) oxide, iron(III) oxide와 같은 고체 반응 매질 또는 산화철에 박테리아를 주입하여 환원되어 형성되는 2가철과의 혼합 작용에 의한 TCE 제거 효율을 비교하기 위해 Table 3과 같은 조건으로 시료를 준비하여 상온에서 rotary shaker로 교반하며 시간에 따른 TCE 농도를 측정하였다. iron oxide powder를 주입한 각각의 시료에는 iron(II,III) oxide와 iron(III) oxide를 각 3 g씩 주입하여 농도가 각각 12.956과 18.785 mM이 되도록 하였다.

2.5. 분석방법

S. algae BrY의 생균수는 profile-1 Bioluminometer (Model 3550ib, New Horizons Diagnostics Co., USA)를 이용하여 ATP (adenosine triphosphate)를 측정한 후 profile version 1.1 프로그램으로 CFU (colony forming unit, cell/mL)로 환

Table 2. Experimental conditions of iron reduction by *S. algae* BrY

	Solution	Sediment		Contaminant	Iron reducer
	FCmedium (mL)	iron(III) oxide (g)	iron(II,III) oxide (g)	TCE (mg/L)	<i>S. algae</i> BrY (mL)
Sample 1	27.5	-	-	-	0.5
Sample 2	27.5	3.0	-	-	0.5
Sample 3	27.5	3.0	-	30	0.5
Sample 4	27.5	-	3.0	-	0.5
Sample 5	27.5	-	3.0	30	0.5

Table 3. Experimental conditions of TCE degradation comparison

	Contaminant TCE (mg/L)	Solution (mL)	Sediment (g)	Iron reducer (mL)
Sample 1	30	FC medium (27.5)	iron(II,III) oxide (3.0)	<i>S. algae</i> BrY (0.5)
Sample 2	30	FC medium (27.5)	iron(III) oxide (3.0)	<i>S. algae</i> BrY (0.5)
Sample 3	30	DI water (28.0)	iron(II,III) oxide (3.0)	-
Sample 4	30	Fe(II) sol. 200 mM (28.0)	iron(III) oxide (3.0)	-
Sample 5	30	FC medium (27.5)	-	<i>S. algae</i> BrY (0.5)
Sample 6	30	Fe(II) sol. 200 mM (28.0)	-	-

산하여 측정하였다. 용존 또는 침전되어 있는 ferrous iron과 total iron의 농도는 0.7 M의 HCl로 추출한 후 필터 (0.2 μm pore size, 25 mm diameter) 하여 ferrozine법으로 측정하였다.¹⁵⁾ TCE 농도는 헥산으로 추출한 후 상등액을 취하여 gas chromatography (GC-17A, Shimadzu Co., Japan)를 이용해 분석하였다. 오븐, 주입부, 검출부 온도는 각각 100, 260, 280°C의 조건으로 하여 운전하였다.

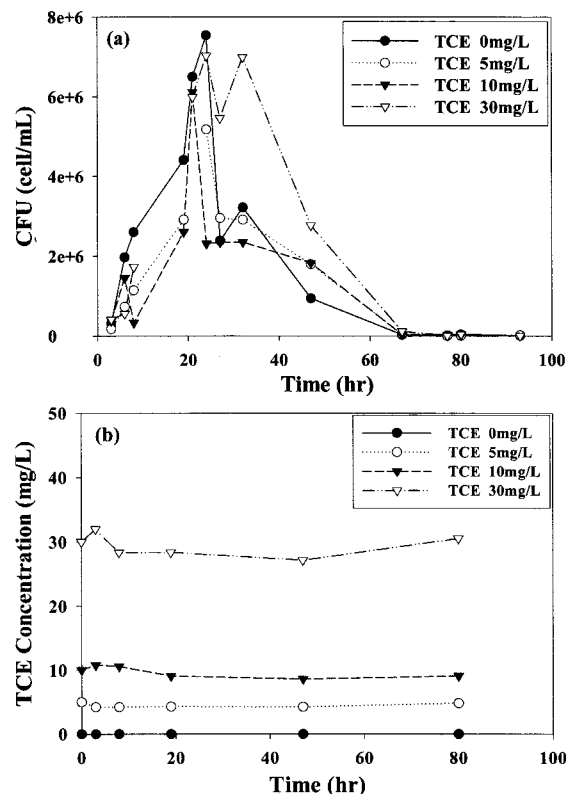


Fig. 2. TCE toxicity to *Shewanella algae* BrY. (a) Changes of CFU at various TCE concentration, (b) Changes of TCE concentrations during the TCE toxicity test

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. TCE가 *Shewanella algae* BrY에 미치는 독성영향 실험

Fig. 2(a)는 TCE의 독성이 *S. algae* BrY의 성장 및 활동에 미치는 영향을 파악하기 위한 실험의 결과로, TCE를 주입하지 않은 배양액에서와 5, 10, 30 mg/L 각각의 농도로 TCE를 주입한 배양액에서의 박테리아 성장이 모두 유사한 경향을 나타낸 것으로 보아 본 연구에서 다루는 30 mg/L 농도 이하의 TCE는 *S. algae* BrY의 성장을 저해하지 않는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 2(b)는 본 실험이 진행된 약 80 시간 동안의 TCE 농도 변화를 나타내는 그래프이며 실험이 진행되는 동안 TCE의 유실 및 박테리아에 의한 TCE 분해는 없었다.

3.2. *Shewanella algae* BrY의 철 환원능 실험

산화철이 *S. algae* BrY에 의해 환원되는 경향을 파악하

기 위해 산화철이 용존 상태로 포함된 ferric citrate 배지와 박테리아에 입자 상태의 산화철로서, iron(II,III) oxide 또는 iron(III) oxide를 동량으로 주입하여 변화를 관찰하였다. 시간에 따라 *S. algae* BrY의 생균수와 환원되어 발생하는 Fe(II)의 농도를 측정하였으며 Fe(II) 농도 변화의 결과는 다음의 Fig. 3과 4와 같이 aqueous phase와 solid phase로 나누어 설명할 수 있다.

Dong *et al.* (2000) 은 박테리아에 의해 환원된 2가 철은 박테리아 또는 HCO_3^- , PO_4^{3-} 등과 같은 이온과 함께 반응하여 FeCO_3 나 $(\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6)$ 와 같은 침전물을 형성한다는 결과를 보고한 바 있고 이를 주사전자현미경으로 관찰하여 증명한 바 있다.¹⁴⁾ Fig. 3은 약 160시간 동안 CFU 증가와 aqueous phase에 존재하는 Fe(II) 농도의 관계를 보여주는 결과로, Fig. 3의 (b)와 (c), 또는 (d)와 (e)를 비교해 볼 때 TCE 존재의 여부에 따라 박테리아 성장 및 활동도에 미치는 영향은 없는 것으로 보이며 이에 따라 환원되어 용존 상태로 존재하는 2가 철의 농도 변화도 유사하게 나

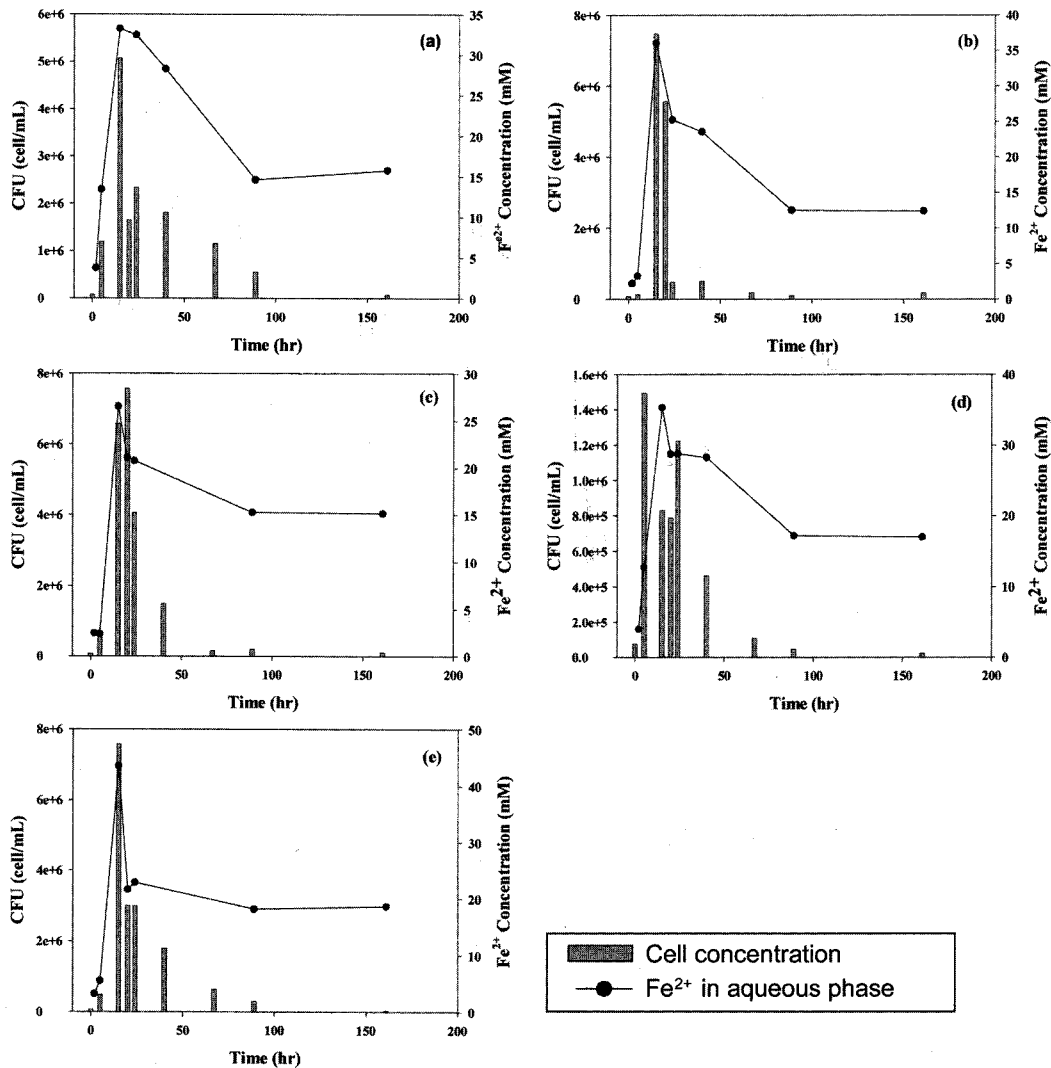


Fig. 3. Cell growth and Fe(II) production in aqueous phase. (a) BrY with medium, (b) BrY with medium and iron(III) oxide, (c) BrY with medium, iron(III) oxide and TCE, (d) BrY with medium and iron(II,III) oxide, (e) BrY with medium, iron(II,III) oxide and TCE

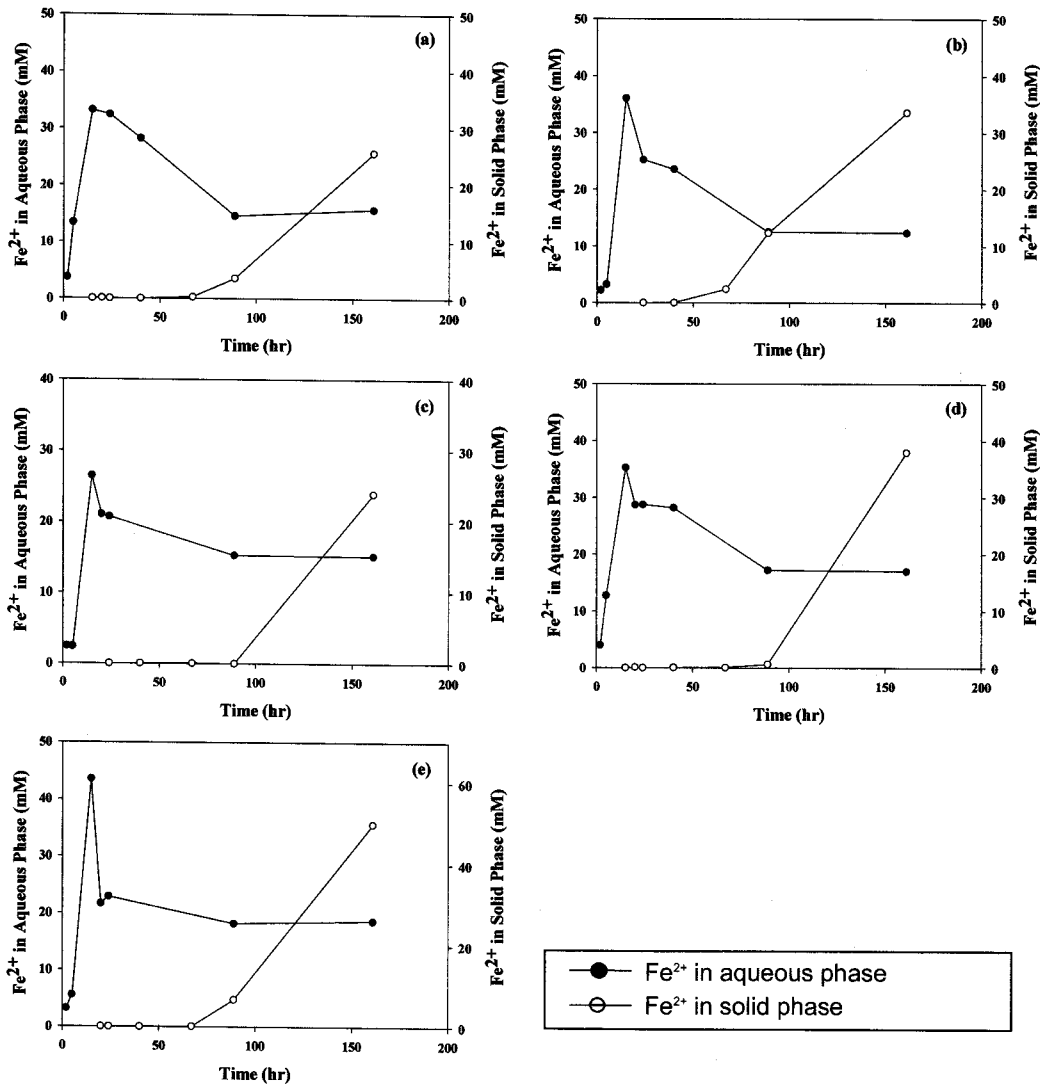


Fig. 4. Fe(II) production in aqueous phase and solid phase. (a) BrY with medium, (b) BrY with medium and iron(III)oxide, (c) BrY with medium, iron(III)oxide and TCE, (d) BrY with medium and iron(II,III) oxide, (e) BrY with medium, iron(II,III) oxide and TCE

타났다. 시간에 따른 변화를 구분하여 살펴보면, CFU가 증가하는 약 25시간까지는 박테리아에 의한 Fe(III)의 환원으로 용존 상태의 Fe(II) 농도가 급격히 증가하였다. 약 25시간 이후 CFU의 감소와 함께 용존 상태의 Fe(II) 농도도 감소함에 따라 solid phase로 존재하는 Fe(II) 농도가 점차 증가함을 Fig. 4에서 알 수 있다. 또한 Fig. 4의 용존된 3가 철만 공급된 (a)와 iron(III) oxide의 형태로 고체상의 3가 철이 추가된 (b) 또는 iron(II,III) oxide의 형태로 고체상의 3가 철이 추가된 (d)를 비교해 볼 때, (a)에 비해 (b)와 (d)에서 고체 표면에 존재하는 2가 철의 농도가 높은 것을 관찰할 수 있었다. 이는 *S. algae* BrY가 전자수용체로 이용하기 쉬운 용존 상태의 Fe(III)를 선택적으로 환원시킨 후 고체 상태의 Fe(III)를 환원시킨 결과와, 환원되어 용존 상태로 존재하던 Fe(II)가 박테리아 또는 다른 철산화물과 함께 침전을 형성한 결과인 것으로 판단된다.

Table 4는 실험 결과를 바탕으로 약 160시간 이후 2가와

3가 철의 총 농도 대비 생성된 2가 철의 농도를 비교한 결과로 배지만 있는 경우 (Sample 1) 보다는 입자상의 산화철이 존재할 때 (Sample 2 또는 Sample 4) 고체 표면에 존재하는 3가 철 환원의 영향으로 더 높은 환원율을 나타냈다. 또한 iron(II,III) oxide가 첨가된 경우 (Sample 4) 보다 iron(III) oxide가 첨가된 경우 (Sample 2)에 환원율이 더 높게 나타났는데, 이것은 같은 양의 철을 주입했을 때 2, 3가가 혼합된 iron(II,III) oxide 보다는 iron(III) oxide에 환원 가능한 Fe(III)의 비율이 높기 때문인 것으로 판단된다.

Table 4. Comparison of Fe(III) reduction rate in each sample

Contents	Fe(III) reduction rate(%)
Sample 1 BrY with medium	47
Sample 4 BrY with medium and iron(II,III) oxide	58
Sample 2 BrY with medium and iron(III) oxide	65

3.3. 산화철 및 박테리아에 의해 환원된 철에 의한 TCE 제거 실험

반응 매질의 서로 다른 상태에 따른 TCE 제거 경향을 비교하기 위한 실험의 결과는 Fig. 5와 Table 5에 나타낸 바와 같다. 산화철에 의한 TCE의 반응은 일반적으로 pseudo-first-order kinetic model로 설명할 수 있으며 TCE의 농도 변화와 시간 사이의 관계를 나타낸 식은 다음과 같다.¹⁶⁻¹⁸⁾

$$\ln\left(\frac{[TCE]}{[TCE]_0}\right) = -kt \quad (7)$$

[TCE] : 시간 t에서 TCE의 농도 (mg/L)

[TCE]₀ : 초기 TCE의 농도 (mg/L)

k : pseudo-first-order 반응 상수 (hr⁻¹)

ln([TCE]/[TCE]₀)와 시간 t와의 관계를 이용하여 산화철에 의한 TCE의 반응속도 상수는 Table 5에 나타낸 바와 같다. 약 25일 동안의 반응 결과, 산화철에 의한 제거에 대하여 iron(II,III) oxide만 있는 경우에 비해 *S. algae* BrY를

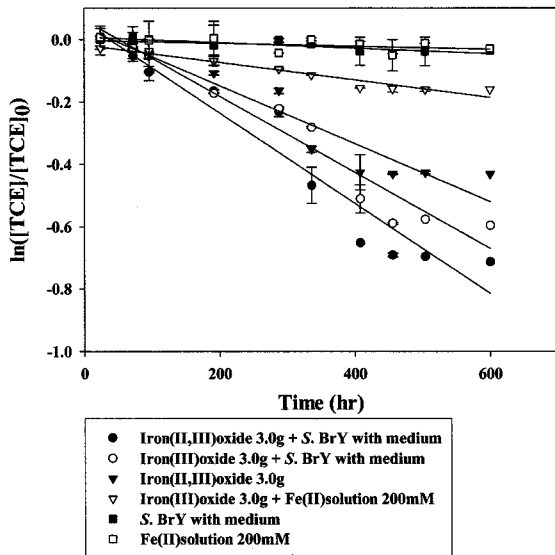


Fig. 5. Degradation of TCE with iron oxide and *S. algae* BrY. (Initial TCE concentration : 30 mg/L)

Table 5. Comparison of TCE removal with iron oxide and/or *S. algae* BrY

Contents	Removal rate	Reaction	Particle
	at equilibrium rate (%)	constant (10 ⁻³ hr ⁻¹)	surface area (m ² /g)
Iron(II,III)+BrY with medium	51.0	1.4	0.93
Iron(III)+BrY with medium	44.9	1.2	0.94
Iron(II,III)	35.1	0.9	0.91
Iron(III)+Fe(II) solution	14.8	0.3	0.95
BrY with medium	3.5	-	-
Fe(II) solution	2.88	-	-

함께 주입하였을 때 제거효과가 더 향상되었음을 알 수 있었다. 또한 *S. algae* BrY에 의해 환원되는 Fe(II)의 농도와 동일한 농도의 2가철 용액을 주입한 경우보다 *S. algae* BrY가 존재하여 환원이 일어난 경우에 더 높은 제거효과를 나타내었다. 이는 환원된 철 산화물의 침전 및 산화철 표면에 존재하는 Fe(III)의 박테리아에 의한 환원이 추가된 영향인 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 지하수 내의 TCE 오염을 처리하기 위한 기술로 철을 이용한 반응벽체를 적용하는 데에 있어서 매질의 사용기간을 연장시키고 제거 효율을 높이는 방법으로 *Shewanella algae* BrY 적용의 효과 및 적합성을 파악하였다. *Shewanella algae* BrY는 TCE에 의해 독성영향을 받거나 TCE를 분해하지 못했으며, 박테리아가 성장하는 동안 Fe(III)는 Fe(II)로 환원되었고 생성된 Fe(II)는 박테리아 또는 다른 철산화물과 침전을 형성하는 것을 알 수 있었다.

또한 *Shewanella algae* BrY에 의해 환원된 철에 의한 TCE 제거 가능성을 살펴본 결과 박테리아에 의해 제거율이 약 20% 상승하는 것을 확인할 수 있었으며, 박테리아 없이 2가 철 용액을 주입한 경우 보다 박테리아에 의해 철이 환원되어 존재하는 경우에 제거율이 약 30% 높은 것을 알 수 있었다. 따라서 환원성 반응 매질로 철을 사용하는 벽체에 철 환원 박테리아를 주입하면 산화된 철이 다시 환원되어 벽체의 제거 효율을 증대시키고 사용기간 연장시킬 것으로 사료된다.

참고문헌

1. Agrawal, A. and Tratnyek, P. G., "Reduction of Nitro Aromatic Compounds by Zero-Valent Iron Metal," *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 153~160(1996).
2. Burris, D. R., Campbell, T. J., and Manoranjan, V. S., "Sorption of Trichloroethylene and Tetrachloroethylene in a Batch Reactive Metallic Iron-Water System," *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2850~2855(1995).
3. Furukawa, Y., Kim, J. W., Watkins, J., and Wilkin, R. T., "Formation of Ferrihydrite and Associated iron Corrosion Products in Permeable Reactive Barriers of Zero-Valent Iron," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 5469~5475 (2002).
4. Matheson, L. J. and Tratnyek, P. G., "Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal," *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 2045~2053(1994).
5. Cho, H. H. and Park, J. W., "Reductive Dechlorination of Tetrachloroethylene Using Zero-Valent Iron with Surfactant," In Chlorinated Solvent and DNAPL remediation: Innovative strategies for subsurface cleanup, *ACS*

- symposium series 837*(2002).
6. Cho, H. H., Lee, T., and Park, J. W., "Iron and Organobentonite for the Reduction and Sorption of Trichloroethylene," *Chemosphere*, **58**, 103~108(2005).
 7. Cho, H. H. and Park, J. W., "Effect of Coexisting Compounds on the Sorption and Reduction of Trichloroethylene with Iron," *Environm. Toxicol. Chem.*, **24**, 11~16 (2005).
 8. Devlin, J. F., Klausen, J., and Schwarzenbach, R. P., "Kinetics of Nitroaromatic Reduction on Granular Iron in Recirculating Batch Experiments," *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1941~1947(1998).
 9. Gandhi, S., Oh, B. T., Schnoor, J. L., and Alvarez, P. J. J., "Degradation of TCE, Cr(VI), Sulfate and Nitrate Mixtures by Granular Iron in Flow-through Columns under Different Microbial Conditions," *Water Res.*, **36**, 1973~1982(2002).
 10. Gerlach, R., Cunningham, A. B., and Caccavo, F., "Dis-similatory Iron-Reducing Bacteria Can Influence the Reduction of Carbon Tetrachloride by Iron Metal," *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 2461~2464(2000).
 11. Phillips, D. H., Gu, B., Watson, D. B., Roh, Y., Liang, L., and Lee, S. Y., "Performance Evaluation of a Zero-valent Iron Reactive Barrier: Mineralogical characteristics," *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 4169~4176(2000).
 12. Caccavo, F., Blakemore, R. P., and Lovley, D. R., "A Hydrogen-Oxidizing Fe(III)-Reducing Microorganism from the Great Bay Estuary, New-Hampshire," *Appl. Environ. Microbiol.*, **58**, 3211~3216(1996).
 13. Kostka, J. E. and Nealson, K. H., "Dissolution and Reduction of Magnetite by Bacteria," *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2535~2540(1995).
 14. Dong, H., Fredrickson, J. K., Kennedy, D. W., Zachara, J. M., Kukkadapu, R. K., and Onstott, T. C., "Mineral Transformation Associated with the Microbial Reduction of Magnetite," *Chem. Geol.*, **169**, 299~318(2000).
 15. Viollier, E., Inglett, P. W., Hunter, K., Roychoudhury, A. N., and Cappellen, P. V., "The Ferrozine Method Revisited: Fe(II)/Fe(III) Determination in Natural Waters," *Geochemistry*, **15**, 785~790(2000).
 16. Johnson, T. L., Schere, M. M., and Tratnyek, P. G., "Kinetics of Halogenated Organic Compound Degradation by Iron Metal," *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 2634~2640 (1996).
 17. Johnson, T. L., Fish, W., Gorby, Y. A., and Tratnyek, P. G., "Degradation of Carbon Tetrachloride by Iron Metal: Complexation Effects on the Oxide Surface," *J. Contam. Hydrol.*, **29**, 378~398(1998).
 18. 조현희, 박재우, "Zero-valent Iron (ZVI)에 의한 TCE 탈염소화 반응에 계면활성제와 자연용존 유기물이 미치는 영향에 관한 연구," *대한환경공학회지*, **24**(4), 689~696(2002).