

廢棄物埋立地 浸出水에서 黃酸鹽還元菌의 分布와 重金屬 不溶化役割

丁 權 · 申載英 · 鄭一鉉* · 高見澤一裕** · 俞榮植***

서울特別市 保健環境研究院, *檀國大學校 化學工學科,
日本岐阜大學 生物資源利用學科, *서울 保健專門大學 環境工業科

Distribution of Sulfate-reducing Bacteria in Landfill Leachate and their Role on Insolubilization of Heavy metals

Kweon Jung, Jai Young Shin, Il Hyun Jung*,
Kazuhiro Takamizawa** and Young Sik Yoo***

Seoul Metropolitan Government Institute of Health and environment.

**Dept. of Chemical Engineering, Danguk University.*

***Dept. of bioprocessing, Gifu University, Japan*

****Dept. of Environmental Engineering, Seoul Health Junior College.*

ABSTRACT

This study, collaborated Gifu University, Japan, was performed to analyze chemical pollutants and microorganism and to clarify the distribution of sulfate-reducing bacteria and their insolubilization of heavy metal ions in leachates sampled seasonally between 1994 and 1996 from Nanjido waste landfill site, sampled 4 times between 1995 and 1996 from Pusan and Daejeon waste landfill site, and sampled 1 time between 1992 and 1994 from Hokkaido, Nagoya, Osaka and Hukuoka waste landfill site in Japan.

The results were as follows :

1. The temperatures of internal leachate and leachate effluent were 40°C and 30°C, respectively, and the pH values of both leachates were about 8.0 at Nanjido waste landfill site. The concentration of SO_4^{2-} gradually increased with the degree of stabilization and that of NO_3^-N was detected in a part of sampling sites at one and half years, and in all sampling sites at 3 years after completion of landfill.

2. The organic substances in leachate of Nanjido waste landfill site decreased with the degree of stabilization and they were very fluctuated with measuring point and time. The concentration of organic substance and heavy metals in internal leachate were higher than in leachate effluent and those of Cd, Hg, and Pb were lower than detection limit except a part of samples in 1996.

3. APCs in internal leachate and leachate effluent were not much different and the minimum of APCs in internal leachate and leachate effluent were $1.0 \times 10^3/m^l$ and $4.0 \times 10^3/m^l$, respectively.

4. The maximums of SRBs in Nanjido, Pusan, and Daejeon waste landfill site were 9180 MPN/ml, 24000 MPN/ml, and 348 MPN/ml, respectively and the maximum of SRBs in Japan waste landfill site was 9300 MPN/ml.

5. During 2-week-SRB culture, the values of MPN were high at 50°C for initial culture period and at 30°C for last culture period. MPN started to appear at first day and rapidly increased between 7th day and 9th day.

6. Cadmium and copper were insolubilized by SRB within 6 hr and iron and zinc were done within 48 hr. The rates of insolubilization of Cd, Cu, Fe, Zn, T-Cr were 100%, 99.5%, 95.0%, 99.8%, 16.1% after 48 hr treatment with SRB, respectively.

Keywords : Leachate, SRB, Insolubilization, Heavy metals.

I. 緒 論

날로 증가하고 있는 폐기물의 처리는 일부 재활용, 소각 등을 제외하고 매립에 의존하고 있으며 결국 이러한 폐기물의 최종 종착지는 매립장이며, '95년도에 조사한 전국의 사용종료된 매립장 1,372

개소를 제외하고 '96.8월 현재 운영중인 폐기물 매립장은 광역 6개소, 단독 471개소, 지정폐기물 매립장 3개소로 그 면적은 총 29,667천m²로^{1,3)} 일부 해안매립장을 제외하고 육지매립에 의존하고 있고 이러한 매립장도 매립완료 내지 포화 상태이며 신규 매립장 조성도 어려움을 겪고 있는 실정이다. 매립장에서는

Table 1. The kind of sulfate reducing bacteria⁷⁾

The name of bacteria	The main electron-donor
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	For, Lac, Pyr, Mal, H ₂ , Coline, Alc(C ₁ -C ₄)
<i>D.vulgaris</i>	Lac, Pyr
<i>D.salexigens</i>	Lac, Pyr, Mal
<i>D.afrivcanus</i>	Lac, Pyr, Mal
<i>D.gigas</i>	Lac, Pyr
<i>D.baculatus</i>	Lac, Pyr, Mal, H ₂
<i>D.sapovorance</i>	Lac, pyr, FA(C ₄ -C ₁₈)
<i>D.baarsii</i>	FA(C ₁ -C ₁₈)
<i>D.thermophilus</i>	Lac, Pyr
<i>D.sulfodismutans</i>	Lac, Alc(C ₂ -C ₄)
<i>D.fructosovarans</i>	Lac, Pyr, Mal, Fum, For, H ₂ , Glycerol, Fructose
<i>Desulfovibrio sp.</i>	Lac, Pyr, Mal, Fum, For, For, Eth, Amino acids
<i>Desulfococcus multivorance</i>	Lac, Pyr, FA(C ₁ -C ₁₄), Arom, Alc(C ₂ -C ₄)
<i>D.niacini</i>	pyr, Mal, fum, Suc, FA(C ₁ -C ₁₈), Alc(C ₂ -C ₄), H ₂ , Nicotinate
<i>Desulfovibrio postgatie</i>	Ace
<i>D.hydrogenophilus</i>	H ₂ , Ace, Eth, pyr
<i>D.latus</i>	Ace
<i>D.curvatus</i>	Ace, Eth, pyr
<i>Desulfonema limicola</i>	Lac, Pyr, Fum, Suc, FA(C ₁ -C ₁₁), H ₂
<i>D.magnunum</i>	FA(C ₂ -C ₁₀), Arom, Fum, Suc
<i>Desulfobacterium indoricum</i>	For, Ace, Pre, Alc(C ₂ -C ₄), pyr, Mal, Fum, Suc, Indole
<i>D.phenolicum</i>	For, Ace, But, Alc(C ₂ -C ₄), pyr, Mal, Fum, Suc, Phenol, Benzoate
<i>D.autotrophicum*</i>	H ₂ , Alc(C ₂ -C ₄), pyr, Mal, Fum, Suc, FA(C ₁ -C ₁₆), Lac
<i>D.catecholicum*</i>	FA(C ₂ -C ₁₀), Alc(C ₁ -C ₄), pyr, Mal, Fum, Lac, H ₂ , Catechol
<i>Desulfotomaculum nigrificans</i>	Lac, Pyr, Eth
<i>D.rumunis</i>	Lac, Pyr, For
<i>D.orientis</i>	Lac, Pyr
<i>D.antracticum</i>	Lac, Pyr
<i>D.acetoxidans</i>	Ace, But, Alc(C ₂ , C ₄)
<i>D.sapomandes</i>	Pyr, FA(C ₁ -C ₁₈), Arom, Alc(C ₂ , C ₄ , C ₅)
<i>Desulfomonas pigra</i>	Pyr
<i>Desulfobulbus propinicus</i>	Pro, Lac, Pyr, H ₂ , Alc(C ₂ , C ₃)
<i>Desulfosarcina variabilis</i>	Lac, Pyr, Fum, Suc, Fa(C ₁ -C ₁₄), H ₂ , Arom, Alc(C ₂ -C ₄)

Lac : Lactate, Pyr : Pyruvate, Mal : Malate, Fum : Fumarate, Suc : Succinate, For : Formate, Ace : Acetate, Pro : Propionate, But : Butyrate, FA : Fatty acids, Alc : Alcohols, Eth : Ethanol, Arom : Aromatic compounds.

*H₂+CO₂ can be utilized for electron-donor.

많은 문제점이 발생하고 있지만 특히 침출수에 의한 주변오염은 그중 중요한 요인을 차지하고 있는 것 중의 하나이다. 침출수에서 중금속에 대한 오염은 많이 예견되어 왔지만 실제 오염도는 낮은 것으로 보고되고 있다. 현재까지의 침출수에 대한 일련의 연구결과에 의하면 매립초기에 일부 중금속의 검출을 보이다가 점차 안정화되어 감에따라 검출한계이하의 값을 나타내고 있다. 이러한 이유는 황산염환원균에 의한 중금속 불용화역할로 高見澤-裕 등⁴³⁾에 의해 상당부분 밝혀지게 되었다. 황산염환원균은 버의 추락현상을 유발하는 미생물로서 알려져 왔고 철판이프나 콘크리트의 부식원인인 황화수소의 생성균으로 우리 인간생활에 깊게 관련된 미생물로 알려져 왔으며, 황산염환원균은 편성혐기성세균이지만 Cytochrome을 갖고 전자전달계에 의해서 에너지를 획득하는 세균으로 자연계에 다양한 황산환원균이 생식하고 있는 것이 밝혀졌는데, 현재까지 알려진 황산염환원균은 Table 1과 같다.⁶⁾ 유기물분해과정을 Fig. 1에 표시한바와 같이 혐기적환경에서는 유기물이 최종적으로 메탄이나 탄산가스로 변환되어 있는데 메탄은 초산 및 H₂+CO₂를 주기질로 절대혐기성에서 어떤 메탄생성균에 의해 생성되어지며, 황산염환원균과 함께 혐기적조건하에서 유기물분해의 최종단계에 공헌하고 있다. 단 젖산이나 푸로피온산 등을 이용하고 초산을 축적하는 황산염환원균과 메탄생성세균은 편리공생적이지만, 초산 혹은 H₂를 소비하는 황산염환원균과 메탄생성균은 생태적지위를 갖게 하므로서 경쟁적이다. 이와같은 황산염환원균과 메탄생성균과의 경쟁관계는 해저같은 SO₄²⁻의 농도가 높고, 유기물농도가 희박하고 전자공여체공급이 제한을 받고있는 환경에서는 확실한 형태로 나타내어진다. 이와같은 환경에서는 전자공여체 이용면에서 동력학적특성, 예를들면 Km값이나 자유에너지값에 있어서 Table 2에 나타낸 바와 같이 황산환원쪽이 메탄생성보다 유리한반응이기 때문에 기질적으로 황산환원이 혐기분해과정의 말단을 담당한다라고 생각되어진다.^{7,9)} 황산염환원균의 에너지득계는

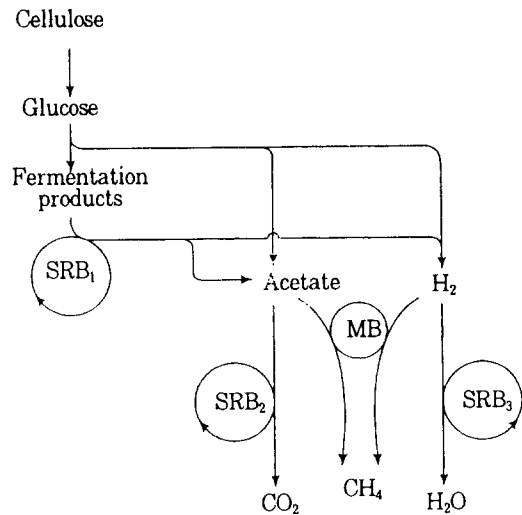


Fig. 1. Metabolism of organic compound at the sludge in water.⁶⁾
 SRB₁: sulfate-reducing bacteria utilizing lactate and propionate
 SRB₂: sulfate-reducing bacteria utilizing acetate
 SRB₃: sulfate-reducing bacteria utilizing hydrogen
 MB: methane-producing bacteria

혐기호흡의 일종으로 분자상산소(O₂)대신에 결합상태산소 SO₄²⁻를 이용해서 유기물을 산화하고 그때 유리되는 에너지를 이용하고 있다. 유기물 산화시 생긴 H⁺ (혹은전자)는 SO₄²⁻에 전달되어 H₂S가 생성된다. 이와같은 H⁺의 주고받음에 의해서 유기물은 수소(전자) 공여체(donor), SO₄²⁻ 등은 수소(전자) 수용체(acceptor)가 된다. 젖산, 푸로피온산, 초산 등은 생태학적으로 황산염환원균의 주요한 에너지원이라 생각되며 황산염환원균이 SO₄²⁻와 같이 화학적으로 안정한 물질을 환원해가는 과정에는 고에너지의 ATP와 3개의 효소의 관여에 의해 다음과 같이 단계적으로 진행되어 간다고 생각할수 있다.

ATP Sulfurylase의 작용(adenosine phosphosulfate : APS의 생성)

Table 2. Km and ΔG⁰ value of H₂ and acetate utilization on sulfate reduction and methane production⁷⁾

Reaction	Substrate	Km(mM)	ΔG ⁰ (kJ/mol)
Sulfate reduction	H ₂	0.001	-151.9
	Acetate	0.2	- 71.7
Methane production	H ₂	0.006	-135.6
	Acetate	3.0	- 31.0

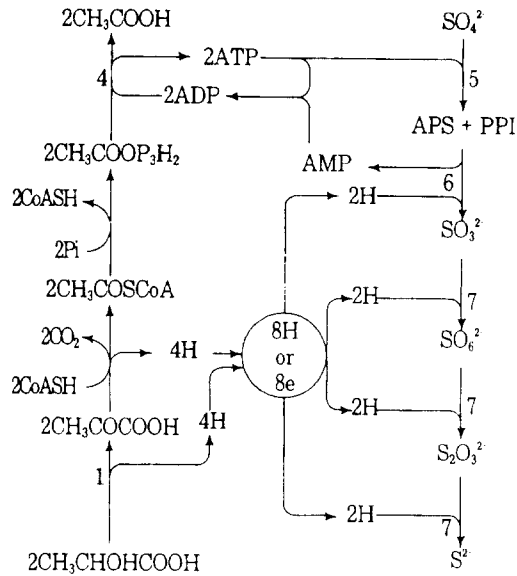
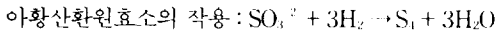
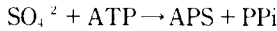
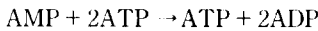


Fig. 2. Scheme of sulfate-reducing reaction utilizing Lactate by sulfate-reducing bacteria¹¹⁾

- 1 : lactate dehydrogenase
- 2 : pyruvate:flavodoxin oxidoreductase
- 3 : phosphotrasacetylase
- 4 : acetate kinase
- 5 : ATP-sulfurylase
- 6 : APS-reductase
- 7 : sulfite reductase



그런데 ATP수지를 생각하면 SO₄²⁻는 ATP와 반응해서 APS로 되지않으면 환원되어질수 없다. APS가 환원되면 SO₃²⁻와 AMP가 생겨서 생성된 SO₃²⁻는 아황산환원효소의 작용으로 S²⁻까지 환원되어지는데 AMP는 인산화되어 ATP로 되돌아갈 필요가 있다. 이때문에 1몰의 AMP에 대해서 2몰의 ATP가 필요하게 된다.



즉 화학양론식에서는 여기서 생긴 2몰의 ADP를 ATP로 변환하는 것이 필요하다. 그런데 1몰의 황산염을 S₂까지 환원하는데는 8H가 필요하고 그러기 위해서는 2몰의 젖산염을 산화할 필요가 있다. 2몰의 황산염이 초산까지 산화된 경우 기질레벨이 인산화해서 2몰의 ATP가 생성된다. 이결과로서 황산염환원이라는 반응만 진행하는데 황산염환원균은 생육에 필요한 에너지를 얻을수 없는 것으로 된다. 그런데 그후 石本

등⁹⁾과 Postgate에 의해 Desulfivibrio가 Cytochrome C를 갖는 것을 발견한 계기로 이 Cytochrome이 전자전달계로 관여하고 ATP가 생성하는 것이 증명되었다. Fig. 2에 그 개략도를 나타내었는데 SO₄²⁻ 1몰의 환원에 의해서 기질레벨과 전자전달에 의한 ATP생성, SO₃²⁻의 APS화에 따른 ATP소비, 이양자의 차이로 황산염환원균이 증식에 필요한 에너지를 획득하고 있다고 한다.^{7,8)} 이런 대사 결과 황산염환원균의 생육에는 통상 황화수소가 생성되기 때문에 이것이 철과 결합하여 황화철을 만들고, 이황화수소는 물의 흑변이나 조류, 어류 폐사¹²⁾, 논이나 배 밑부분의 악영향, 하수관, 콘크리트 구조물 부식 등의 원인이 된다. 황산염환원균이 인간생활에 유익한점은 그리 많지 않은데 일부 아황산을 함유한 폐지공장폐수나 중금속을 함유한 광산폐수의 처리 정도이다.¹⁴⁾

한편 폐기물매립장내에는 가용성중금속을 함유한 폐기물이 반입될 가능성이 높고 일반소각회중에는 납, 동, 아연 등의 중금속이 확인된 보고도 있으나, 소각회를 매립한곳의 침출수에서 중금속이 검출되는 것은 극히 드물다.¹⁶⁾ 이렇게 중금속의 검출한계이하 내지 감소는 황산염환원균이 중금속의 안정화에도 관여하여 중금속을 불용화시키는 것으로 생각되어 일본 기후대학교와 공동으로 우리나라 및 일본의 폐기물 매립장 침출수중에서의 분포와 그 역할에 대하여 조사 연구한 결과를 보고하는 바이다.

II. 조사 및 방법

1. 조사지점 및 기간

난지도 매립장 침출수는 '94-'96년 사이에 분기별 1회에 걸쳐서 외부침출수 4곳과 불링공내수 3곳, 부산 및 대전 폐기물 매립장 침출수는 '95-'96년 4회, 일본 지역은 '92-'94년 사이에 1회 홋카이도 폐기물매립장, 나고야 산업폐기물 매립장, 오오사카 매립장, 후쿠오카 매립장의 침출수를 현지 출장하여 채취 분석하였다. 난지도의 시료채취 지점은 Fig. 3과 같다.

2. 조사항목 및 방법

1) 침출수질 측정

침출수의 측정은 여과한것과 여과하지 않은 것으로 나누어 필요에 따라 실험하였으며 측정항목은 온도와 34개항목을 JIS, Standard Method, 수질오염 및 폐기물 공정시험법¹⁴⁾에 의하여 시험하였으며, 분석방법은 Table 3과 같고 일반세균, 대장균군의 배

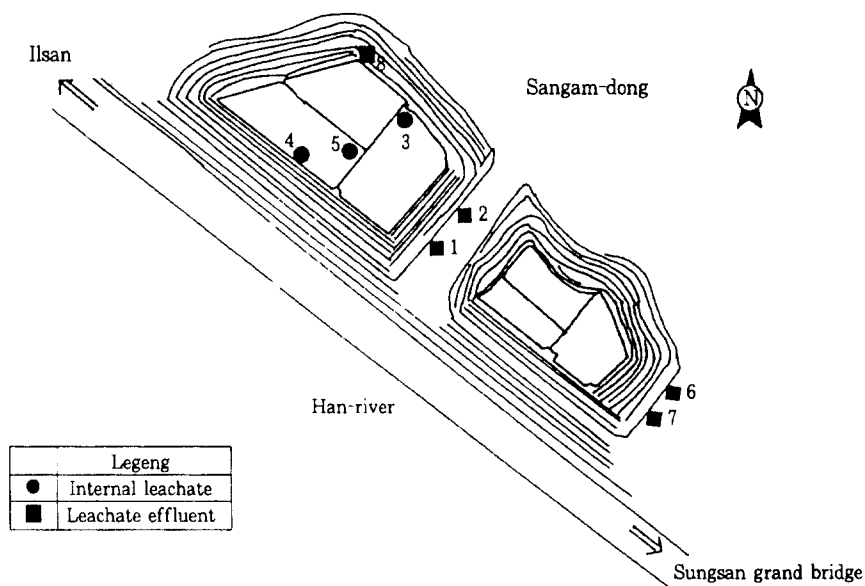


Fig. 3. Sampling sites of Nanjido

Table 3. Analytical method & instrument.

Parameter	Analytical method & instrument
Temp.	Mercury-filled celescius thermometer marked for every 1°C
pH	Orion model 940 pH meter
DO	" DO meter
TBOD	Standard methods
TCOD(Mn)	"
TS	Total residue dried at 103-105°C
VS	TS-FS(FS=Total fixed residue at 550-600°C)
FS	TS-VS
SS	Total nonfiltrable residue at 103-105°C
T-P	Automated ascorbic acid reduction method
Cl	Mercuric nitrate method
SO ₄ ²⁻	Dionex ion analyzer(Model, LCM-3, VDM-2)
T-N	UV spectrophotometric method
NH ₃ -N	Phenate method
NO ₃ -N	Dionex ion analyzer(Model, LCM-3, VDM-2)
TOC	Shimadzu TOC analyzer (Model, TOC-500, 5000)
Conduct.	TOA electronics(Model, CM-20S)
ORP	Orion model 940 ORP meter
T-Hg	Nippon instrument automatic mercury analyzer(Model, SP-3)
T-Cr	Varian A. A. S.(Model, spectrAA30)
Cu	"
Cd	"
Mn	"
Fe	"
Pb	"
Zn	"
APC	Plate count agar
SRB	MPN count method
Coliform	"

지 조성은 Table 4와 같다.

2) 황산염환원균에 의한 중금속불용화 시험

황산염환원균의 분포 확인배지는 Table 5와 같이 철염을 첨가한후 흑색의 황화철로 발색, 침전되는 것을 이용하였는데, 배양은 30°C와 50°C로, 배지의 NaCl농도는 0%, 2%로 구분하여 2주간 정치배양한 후 MPN법을 이용하여 산출하였다.¹⁰⁾¹²⁾¹⁵⁾¹⁶⁾²⁵⁾

중금속불용화 시험은 오오사카에서 채취한 시료중에서 황산염환원균군이 가장 많이 확인된 지점의 시료를 이용하여 Table 5의 액체배지로 중금속배양한 것을 공시험균군으로 하였으며, 중금속배양에는 갈색병과 환저플라스크를 실리콘마개로 접속한 반응기로 환저플라스크는 세척병구실을 하는 장치로 갈색병에서 발생한 기체가 이곳에서 세척되어지는 구조로 만들었다. 갈색병에는 액체배지를 약 500 ml 넣고 여기에 시료 약 10V/V%되도록 접종하고 환저플라스크에는 0.01-0.1%의 황산제일철 용액을 넣어 놓아 그 안에 침전이 생기면 황산염환원균이 증식하고 있다고 판단하였다. 배양온도는 50°C에서 5일간 행하였다. 또한 중금속 첨가 배지의 배양방법은 첨가한 중금속 종류는 Cd, Cr, Cu, Fe, Zn으로 CdCl₂ · 7H₂O, K₂CrO₇, CuSO₄, FeSO₄, ZnSO₄ · 7H₂O를 각각 이용

하여 10, 5, 20, 10, 20 mg/l의 최종농도가 되도록하여 배지와는 별도로 멸균했다. 500 ml의 갈색병을 반응기로 이용하여 Table 5의 액체배지를 인공침출수로서 이용했다. 중금속배양중에는 황산염환원세균이 생성한 다량의 황화수소가 HS-의 형태로 용존되어 있어 이것을 직접 반응기에 식균하면 그순간에 중금속이 황화물로되어 침전하기 때문에 본 실험에서는 식균직전에 중금속배양액에 과잉의 Fe용액을 첨가해서 용존하는 황화수소량을 최소화시키고 이 배양액을 중금속첨가배지에 식균양으로 5V/V%되도록하여 반응기에 식균하여 50°C에서 정치배양했다.

III. 결과 및 고찰

1. 침출수의 특성

매립지 내부에서 작용하는 중요한 요인은 미생물에 의해 분해가능한 유기물, 무기, 유기 용해성물질이나 반응성물질 및 변화가능한 물질과 유해물질 등에의해 생물·화학적인 특성으로 연결되어진다. 이들은 결국 내부·외부환경요인에 밀접한 영향을 받게된다. 또한 매립지의 고유 조건으로는 매립지형상,매립공법, 매립구조와 이동, 공극율, 침투성, 통기성, 전열성 등의 내부조건과 산소압, Eh, pH, 염농도, 온도, 함수율, 간극가스압, 모관 potential 등의 내부환경인자에 의해 결정되어져서 매립층으로부터의 침출수의 이동은 층내의 여러 가지 작용에 기초를 둔 거동의 결과로서 매립지 관리, 향후대책 등에 중요한 위치를 차지하고 있다. 침출수의 발생량은 사용기간중에 매우높고 사용기간이 끝나 최종복도를 한 후 부터는 점차 감소한다.¹⁷⁾²⁰⁾²²⁾ 난지도 매립장의 침출수는 斜面 및 하부에서 침출수가 누출되고

Table 4. Nutrient agar & coliform medium.

(unit : % (W/V))

Nutrient agar medium		Coliform medium	
Meat extract	0.5	Beef extract	0.3
Polypepton	1.0	Pepton	0.5
NaCl	0.5	Lactose	0.5
Agar	1.5		
pH	7.0		

Table 5. Composition of medium.

(unit : % (w/v))

Parameter	Count of S.R.B.	Enrichment of S.R.B.	Artificial leachate
Yeast extract	0.1	0.1	0.1
Polypepton	0.2	0.2	0.2
Sodium lactate	0.35	0.35	0.35
K ₂ HPO ₄	0.02	0.02	0.02
Na ₂ SO ₄	0.15	0.15	0.15
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.2	0.2	0.2
FeSO ₄ · 7H ₂ O	0.02	0.02	
(NaCl)	(0.2)	(0.2)	(2)
Ascorbic acid	0.02	0.02	0.02
Agar	0.3		
pH	7.5	7.5	7.5

Table 6. Result of analysis at Najido landfill leachate (I).

unit : mg/l

Parameters	Leachate effluent			Intrenal leachate		
	'94	'95 (Mean±S.D.)	'96	'94	'95 (Mean±S.D.)	'96
Temp. (°C)	33.8±4.0	33.8±0.9	30.6±4.0	41.8±1.2	41.5±1.1	39.3±1.1
pH	8.0±0.1	8.3±0.0	8.3±0.1	7.7±0.1	8.4±0.1	8.1±0.2
DO	0.6±0.06	0.5±0.46	0.4±0.12	1.0±0.12	1.0±0.57	0.8±0.10
Cl	3020±674	3063±235	2331±426	2645±731	2906±158	2312±549
SO ₄ ²⁻	22±3.4	91±12.1	294±173.1	39±8.9	141±45.2	254±82.9
ORP(mV)	75±25	21±34	86±30	96±34	-8±43	46±64
Conduct. (ms/cm)	23.6±1.86	20.20±2.00	15.4±1.97	26.5±1.85	20.3±2.49	17.3±4.41

있고 사면의 불안정, 지표수 오염 등을 유발하고 있으며 한강측의 침출수 일부는 난지하수처리장의 분류하수관으로 연결되어 있고, 상암동쪽 침출수는 난지천을 통하여 한강으로 유입되고 있는 실정이며 그 발생량은 2,350 m³/D 중 누출량은 296.8 m³/D로 추정하고 있다.¹⁰⁾ 한편 서울시는 '97년부터 난지도 안정화사업의 일환으로 상부복토, 침출수처리, 가스처리, 사면안정화처리 등의 안정화공사를 시행키로 되어 있다. 이러한 상황에서 침출되고 있는 침출수중 시료채취가 가능한 지점을 선택하여 외부 누출수 5지점의 불링공내수 3개지점을 측정 분석한 결과는 Table 6,7,9와 같다.

1) 일반항목

Table 6에서 보는 바와같이 온도는 외부침출수가 30°C내외, 내부침출수는 40°C부근으로 외부·내부 침출수는 10°C정도의 차이를 보였다. pH는 8부근으로

로 약알카리성이며, 용존산소는 1 mg/l이하를 보였다. Conductivity는 안정화 되어감에따라 낮아지고 있으며, SO₄²⁻는 점차로 증가하였다. Cl 은 큰변화는 없었고 ORP는 일정한 변화를 나타내고 있지는 않지만 변화폭은 큰편이었다.

2) 유기성 관련 물질

Table 7은 유기성관련물질의 연도별 분석결과이다. TOC, TCOD 등의 오염물질의 농도는 전반적으로 낮아지는 경향을 보이고 있으며 측정위치 및 측정시기 등에 따라 그 변화폭은 컸다. 특히 암모니아성질소가 낮아지면서 질산성질소의 검출은 질소의 순환과정을 나타내어 난지도의 경우 매립 완료후 약 1년 6개월후 일부 지점에서 검출되기 시작하여 3년 후 부터는 전지점에서 검출되기 시작하였다. 또한 내부침출수가 외부침출수보다 오염물질의 농도가 높고, 그 변화의 폭도 큰 것으로 나타났다. 이러한

Table 7. Result of analysis at Najido landfill leachate (II).

unit : mg/l

Parameters	Leachate effluent			Internal leachate		
	'94	'95 (Mean±S.D.)	'96	'94	'95 (Mean±S.D.)	'96
TOC	592±108	731±3	459±260	1214±205	1782±2611	2019±559
TCOD	1102±250	1058±155	679±531	974±418	1612±162	851±222
SCOD	802±197	1067±147	398±208	838±376	1263±206	598±248
TBOD	151±26	432±189	169±98	2224±999	4076±553	1853±1125
SBOD	114±21	175±69	114±69	608±749	2549±191	1303±793
NH ₄ -N	674±119	697±173	527±284	745±223	980±140	719±403
NO ₃ -N	ND	ND	238±11.8	ND	18.2±1.9	150.4±31.3
T-P	2.5±1.5	13.5±1.8	4.9±2.6	5.0±1.6	16.0±3.6	7.5±2.9
T-N	1614±152	1891±252	1438±375	1689±241	2223±289	1487±390
SS	56±13	91±27	49±39	212±73	173±48	166±129
TS	-	9795±1856	7273±1068	-	10053±657	6733±1294
VS	-	3061±2005	2785±1273	-	4491±1397	4022±2158
FS	-	5792±1085	4489±797	-	5562±1657	3887±2686

ND=not detectable

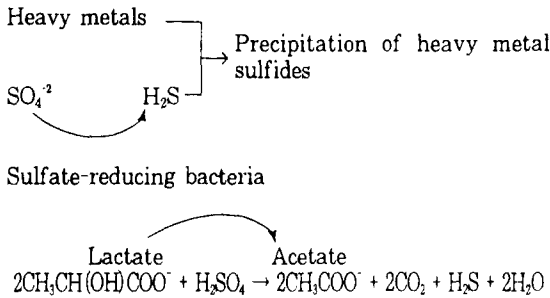


Fig. 4. Reduction route of sulfate to hydrogen sulfide by sulfate-reducing bacteria.

Table 8. The solubility value of product of sulfur compounds.¹³⁾ (at 25°C)

Compound	Ksp
Ag ₂ S	6.3 × 10 ⁻⁵⁰
CdS	8.0 × 10 ⁻²⁸
CoS	4.0 × 10 ⁻³¹
CuS	6.0 × 10 ⁻³⁶
FeS	6.0 × 10 ⁻¹⁹
HgS	1.6 × 10 ⁻⁵²
MnS	2.5 × 10 ⁻¹⁰
NiS	3.0 × 10 ⁻¹⁹
PbS	2.5 × 10 ⁻²⁷
SnS	1.0 × 10 ⁻²⁵
ZnS	1.1 × 10 ⁻²³

것은 송 등^{17,20,22)}의 조사 결과와 비슷하였다.

3) 금속관련물질

Fig. 4는 황산염환원균의 작용에 의해 황산은 황화수소로 환원되고 광산폐수중 중금속이 화학반응을 일으켜 중금속황화물 침전을 생성하여 중금속을 회수·재이용하는 것을 나타내고 있으며¹⁴⁾, Table 8은 금속황화물의 용해도적으로¹⁴⁾ 용해도적이 적을수록 용해도가 낮아 용존상태로는 적게 존재하고 대부분이 불용성 고형물로 존재한다는 의미이므로 일단 금속황화물이 형성되면 다시 용해하기는 어려울 것으로 판단된다. Table 9는 난지도 침출수의 연도별 금속류의 오염농도 결과이다. Fe, T-Cr 등 조사된 모든 항목에서 농도는 외부침출수가 내부침출수보다 현저히 낮았으며, 여과한 것이 여과를 하지 않은 것보다 역시 낮은결과를 보였다. 연도별 변화는 금속류 이외의 오염물질보다 그변화는 크지 않았고 Pb는 '96년도를 제외하고 검출한계이하였으며, Cd, T-Hg는 조사된 연도에는 계속 검출한계 이하였다. 이러한 검사결과는 다른폐기물 매립장 침출수의 검사결과와 비슷한 수치이며¹⁵⁾, 황산염환원균에 의한 불용화작용에 의한 것으로 생각된다.¹⁵⁾

2. 침출수중 세균군의 분포 및 황산염환원균에 의한 중금속 불용화

Table 9. Result of analysis in Nanjido landfill leachate(III).

unit : mg/l

Division Parameters	Leachate effluent			Internal leachate		
	'94	'95 (Mean ± S.D.)	'96	'94	'95 (Mean ± S.D.)	'96
Fe(unfiltered.)	8.278 ± 2.376	5.700 ± 1.100	3.935 ± 0.780	15.290 ± 0.984	15.700 ± 1.280	15.870 ± 2.330
(filtered.)	4.278 ± 1.095	1.512 ± 1.230	2.327 ± 0.573	2.025 ± 0.758	1.700 ± 0.201	1.949 ± 0.697
T-Cr(unfiltered.)	0.924 ± 0.336	0.664 ± 0.420	0.290 ± 0.263	1.175 ± 0.495	1.000 ± 0.250	0.701 ± 0.543
(filtered.)	0.451 ± 0.093	0.469 ± 0.292	0.219 ± 0.200	0.605 ± 0.134	1.000 ± 0.340	0.894 ± 0.325
Mn(unfiltered.)	0.142 ± 0.019	0.088 ± 0.029	0.188 ± 0.188	0.653 ± 0.275	0.700 ± 0.310	0.628 ± 0.522
(filtered.)	0.105 ± 0.022	0.058 ± 0.024	0.076 ± 0.040	0.097 ± 0.045	0.200 ± 0.090	0.131 ± 0.153
Zn(unfiltered.)	0.316 ± 0.111	0.363 ± 0.518	0.177 ± 0.141	2.723 ± 0.580	3.200 ± 0.530	3.022 ± 1.332
(filtered.)	0.176 ± 0.122	0.067 ± 0.035	0.075 ± 0.072	2.102 ± 0.712	0.700 ± 0.400	0.625 ± 0.257
Cu(unfiltered.)	0.055 ± 0.021	0.050 ± 0.005	0.162 ± 0.148	0.334 ± 0.124	0.500 ± 0.145	3.289 ± 2.969
(filtered.)	0.023 ± 0.007	0.028 ± 0.004	0.078 ± 0.042	0.055 ± 0.071	0.300 ± 0.160	1.930 ± 2.046
Pb(unfiltered.)	0.071 ± 0.032	0.038 ± 0.012	0.161 ± 0.080	0.094 ± 0.017	0.104 ± 0.120	0.143 ± 0.087
(filtered.)	ND	ND	ND	ND	ND	0.043 ± 0.009
Cd(unfiltered.)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
(filtered.)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
T-Hg(unfiltered.)	ND	ND	ND	ND	ND	ND

ND=not detectable

매립층에서 미생물의 작용에 의한 분해 가능한 유기성 폐기물은 그 표면에서 생육하는 미생물의 가수분해에 의하여 가용화되고 무기물을 함유한 고형물의 표면등에서 미생물에 의해 섭취 대사 되어진다. 가수분해원이 소비되어감에 따라 매립층은 안정화되어지는데 가수분해속도가 늦어지면 안정화도 그만큼 늦어져 안정화에 장시간을 요하게 될것이다. 이렇게 안정화가 진행되어지면 매립장은 강한 혐기성화되어 가는데 이러한 과정은 매립초기 적응기간, 매립지 변화기간, 유산형성기, 메탄발효기, 최종안정화단계로 나눌수 있으며^{17,20}, 특히 산생성세균을 비롯하여 메탄생성균 및 황산염환원균의 작용은 매우 크다고 하겠다. 이러한 세균들중에서 일반세균, 황산

염환원균의 분포 및 중금속 불용화에대하여 조사, 분석하였다.

1) 온도 및 일반세균의 분포

Table 10은 난지도 침출수의 온도 및 일반세균의 '94-'96년도 지점별 검사결과이다.

미생물반응환경에 중요한 요인중의 하나인 침출수의 온도는 지점별 외부침출수는 평균 26°C-40°C이며 3년간 평균온도는 31.8±5.1°C, 최저16°C, 최고42°C이었고, 지점별 내부침출수의 경우는 평균 29°C-53°C이며 3년간 평균온도는 41.0±4.9°C, 최저26°C, 최고55°C로 외부침출수온도 보다 10°C이상 높았다. 일반세균은 10¹-10⁶/ml 으로 지점별 큰 차이는 없었으나 외부침출수에서 더 많이 확인되었

Table 10. Result of analysis temp. APCs in Nanjido landfill leachate in '94-'96

Site	Division	Temp.(°C, Ave.)	APCs(cfu/ml, Ave.)
Leachate effluent	No.1	40	1.1×10 ⁶
	No.2	40	7.9×10 ⁶
	No.6	26	1.6×10 ⁶
	No.7	27	1.3×10 ⁶
	No.8	26	1.2×10 ⁶
	Min-Max	16-42	1.0×10 ¹ -7.7×10 ⁶
	Ave±S.D.	31.8±5.1	1.2×10 ⁶
Internal leachate	No.3	41	8.0×10 ⁶
	No.4	29	6.5×10 ⁶
	No.5	53	6.2×10 ⁶
	Min-Max	26-55	4.0×10 ¹ -4.5×10 ⁶
	Ave±S.D.	41±49	5.0×10 ⁶

Table 11. Result of SRB of Nanjido landfill leachate at 30°C and 50°C culture in 1994. unit : MPN/ml

Site	division	30°C				50°C			
		1st	2nd	3rd	4th	1st	2nd	3rd	4th
Leachate effluent	No.1	64	24	240	240	4.8	3.3	3.3	34.3
	No.2	49	0	2.4	49	34.8	0	3.3	3.3
	No.6	348	24	240	240	49	2.4	24	79
	No.7	2400<	24	790	790	34.8	2.4	79	79
	Min-Max	0-2400<				0-79			
	Ave±S.D.	345.2±603.4				29.2±29.3			
Internal leachate	No.3	2.4	24	2.3	24	34.8	3.3	23	23
	No.4	2400<	348	2400<	2400<	0.2	0.2	0.9	2.3
	No.5	4.9	4.9	4.9	4.9	3.3	4.9	4.9	4.9
	Min-Max	2.3-2400<				0.2-348			
	Ave±S.D.	635±1068.6				39.7±97.9			

고 내부침출수중 최저 $4.0 \times 10^1/\text{ml}$ 정도로 낮은 곳도 있었다.

2) 황산염환원균의 분포 및 MPN의 변화

Table 11,12,13은 난지도 매립장 침출수중 SRB의 연도별 검사 결과이며, Table 14는 대전 및 부산 폐기물 매립지 침출수 중 SRB 검사 결과이다. SRB도

역시 측정지점 및 측정시기에 따라 MPN수에서 많은 차이를 보이고 있으며 외부침출수보다 내부침출수에서 보다 많이 확인되었다. 또한 50°C 배양보다 30°C 배양이 거의 모든지점 및 시기에서 많은 것으로 나타났으나, No.5지점은 30°C보다 50°C 배양이 더 많은 것으로 나타난 것은 난지도침출수 온도가

Table 12. Result of SRB of Nanjido landfill leachate at 30°C and 50°C culture in 1995. unit : MPN/ml

Site	division	30°C				50°C			
		1st	2nd	3rd	4th	1st	2nd	3rd	4th
Leachate effluent	No.1	22.1	240	24	240	24	34.8	17.2	24
	No.2	91.8	91.8	240	240	348	240	240	130
	No.6	2400	790	940	2400	348	348	91.8	91.8
	No.7	940	940	940	240	54.2	79	34.8	542
	Min-Max	22.1-2400				17.2-348			
Ave ± S.D.	673.7 ± 762.5				133.4 ± 126.5				
Internal leachate	No.3	4.9	130	130	34.8	542	542	17.2	13
	No.4	9180	9180	9180	9180	2.3	0.9	0.9	0.9
	No.5	0	4.9	2.3	0.8	109	79	3.3	54.2
	Min-Max	0-9180				0.9-542			
	Ave ± S.D.	3085 ± 4501.0				116.2 ± 201.8			

Table 13. Result of SRB of Nanjido landfill leachate at 30°C and 50°C culture in 1996. unit : MPN/ml

Site	division	30°C				50°C			
		1st	2nd	3rd	4th	1st	2nd	3rd	4th
Leachate effluent	No.1	24	24	24	24	24	17.2	240	13
	No.2	24	130	54.2	240	130	7.9	130	49
	No.6	348	49	130	2400	24	17.2	91.8	348
	No.7	2400	172	240	940	348	17.2	34.8	54.2
	Min-Max	24-2400				0.9-348			
Ave ± S.D.	386.9 ± 718.5				82.6 ± 107.4				
Internal leachate	No.3	34.8	130	34.8	2.3	23	34.5	13	3.3
	No.4	9180	2400<	9180	9180	3.3	0.9	2.3	2.3
	No.5	0	7.9	0.8	3.3	3.3	7.0	4.9	4.2
	Min-Max	0-9180				0.9-54.2			
	Ave ± S.D.	2512.8 ± 4076.8				12.6 ± 16.5			

Table 14. Result of SRB of Pusan & Daejeon landfill leachate at 30°C & 50°C culture. unit : MPN/ml

Division	Site	Daejeon landfill leachate				Pusan landfill leachate		
		D1	D2	D3	D4	P5	P6	P7
NaCl 0%	30°C	13	4.9	348	240	9180	2400	24000<
	50°C	0	1.1	22.1	0	172	34.5	27.8
NaCl 2%	30°C	0	0	0	0	1090	542	24000<
	50°C	0	0	0	0	1090	348	16090

30°C-42°C 인것에 반해 50°C-54°C로 현지 환경 즉 온도와 밀접한 것을 알수 있었으며 전반적으로 난지도매립장에서는 30°C부근에서 잘 생육하는 황산염 환원균이 상당량 분포되어 있지만 50°C부근에서도 생육할 수 있는 황산염환원균의 존재도 확인되었다. 한편 지방의 대전 및 부산의 폐기물매립장 침출수에서는 대전매립장의 경우 30°C, NaCl 0%첨가에서가

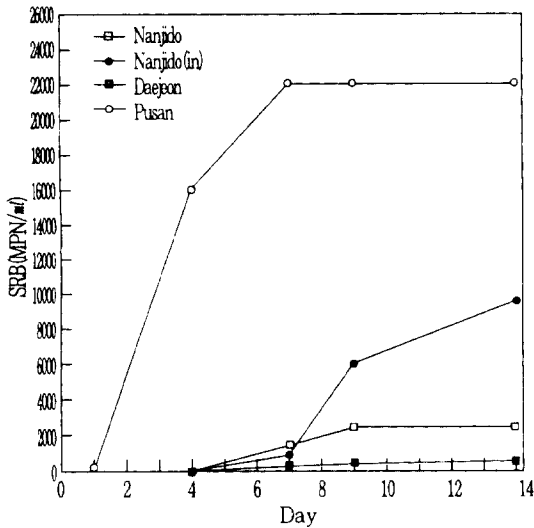


Fig. 5. MPN variation of SRB at 30°C for 2 week culture

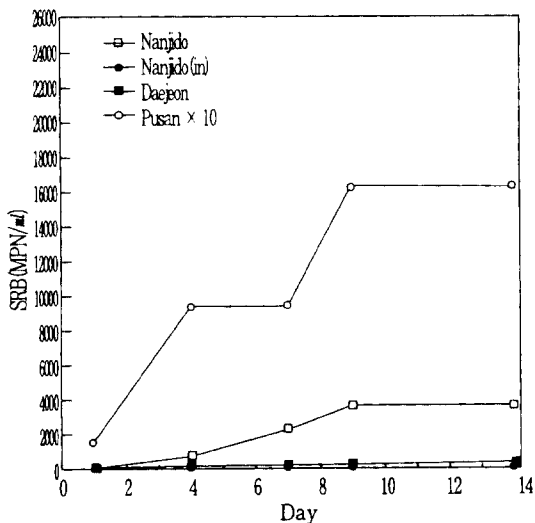


Fig. 6. MPN variation of SRB at 50°C for 2 week culture

50°C배양 보다 잘 생육하고 NaCl 2%첨가시는 30°C 및 50°C 모두에서도 확인할 수 없었다. 그러나 부산매립장은 30°C, 50°C 배양 및 NaCl 첨가시 모두 잘 생육하지만 NaCl 0%, 50°C배양의 경우는 현저히 낮아 역시 부산은 해안매립에 의하여 호염성의 황산염 환원균이 우점하고 있지만 비호염균도 상당량 분포되어 있는 것을 알았다. 또한 부산매립장은 내륙매립장인 난지도, 대전 보다 많은 황산염환원균의 존재가 확인되었다. Table 15은 일본지역의 나고야 해안산업폐기물매립장, 오오사카, 홋카이도, 후쿠오카의 육지 일반폐기물 매립장, 국내 난지도, 대전 일반육지 매립장과 부산의 해안 일반매립장 침출수중 SRB의 비교결과이다. 국내 매립장에서의 SRB는 일본과 비슷하거나 높게 분포되고 있고 일본의 경우도 해안매립장이 육지 매립장보다 많은 SRB의 분포를 보이고 있으나 나고야 매립장은 현저히 낮게 나타났다. 한편 Fig. 5,6는 2주간 배양시 온도별 SRB의 MPN값 변화인데 1일에서 시작하여 7일에서 9일 사이에 급격히 증가하며, 초기에는 50°C에서 잘 자라지만 일수경과에 따라 30°C가 MPN값이 높아 짐을 알수있는데 이는 생육환경에 따라 최적 배양온도는 다르겠지만 단시일을 요하는 배양시는 50°C에서 그 외는 30°C배양도 무난하다는 것을 알수 있었다.

3) 황산염환원균에 의한 중금속 불용화

앞에서의 결과에서 나타난 바와 같이 일본폐기물 매립장에서 뿐만 아니라 국내 폐기물 매립장에서도 광범위하게 황산염환원균은 분포되어 있으며 침출수중에는 중금속이 검출되지 않거나 검출한계이하 내지 미량으로 검출되는 것을 알수 있었다. 이것은 역시 황산염환원균이 중금속불용화에 중요한 역할

Table 15. Comparison of SRB of leachate in different waste disposal sites. unit : MPN/ml

Location	Leachate	Min.	Max.
*Nanjido	Effluent	0	2400<
	Internal	0	9180
*Daejeon	Effluent	22.1	348
	Internal	13	240
**Pusan	Effluent	348	24000<
***Nagoya	Effluent	0.9	68
**Osaka	Internal	0.7	9300
*Hokkaido	Effluent	23.5	1100
*Hukuoka	Effluent	6.8	2400<

*Solid waste landfill site

**Sea-based solid waste landfill site

***Sea-based hazardous waste landfill site

을 담당하고 있다고 사료된다. 황산염환원균의 역할을 조사하기 위하여 황산염환원균을 집적배양하고 중금속을 포함한 배지중에 중금속 불용화 실험을 행하였다. 실험조건으로 3가지 배양조건을 생각할수 있는데, 우선 자연적인 침출수에 중금속을 첨가한 배지를 이용하는 조건으로 이방법은 균일한 조성의 침출수를 대량으로 수집하는것과 수질을 변화시키지 않고 보존하는 것이 곤란할 것이다. 또한 자연침출수중에 전자공여체와 중금속을 첨가한 배지조건인데 이 방법은 첫번째와 같이 수집과 보관의 문제가 있다. 마지막으로 적당한 전자공여체와 중금속을 함유한 인공침출수를 이용하는 조건으로 인공침출수는 자연침출수와 조성은 다르지만 생성되어지는 황화수소와 설정된 중금속의 반응·검출이 용이하다. 따라서 본 실험에서는 중금속을 함유한 인공침출수를 기본배지로 선택하였다.

5종류의 중금속제거에 대한 경시변화는 Table 16 및 Fig. 7 과같다. 초기 중금속농도는 Cd, Cr, Cu, Fe, Zn 각각 9.85, 4.46, 19.30, 9.18, 19.30 mg/l였는데, 식균직후 측정된 값은 Cd는 9.85→5.89, Cu는 19.30→7.78, Zn은 19.30→14.40로 급격히 감소하였다. 이것은 중금속배양시 잔존 황화수소가 염화철 첨가로는 충분히 제거할수 없었다는 것을 의미한다. 또한 식균에 의해서 Fe가 9.18→16.00으로 상승한 것은 첨가한 염화철에 의해서라고 생각할 수 있다. Cd, Cr, Cu, Fe, Zn 각각의 최종 불용화율은 100.0, 16.1, 99.5, 95.0, 99.8%이었다. 황산염환원균에 의해 만들어진 황화수소에 의해서 Cd이온 및 Cu이온은 6시간 이내에 반응해서 거의 침전되었다. 철 및 아연은 황화수소와 천천히 반응하여 이들 이온이 불용화하는데는 48시간을 요하였다. 그러나 T-Cr은 실험종료 48시간을 경과해서도 감소율은 16.1% 정도로 대단히 낮았다. 이러한 불용화율의 속도에 영향을 주는 화학적요인으로 금속의 용해도적을 Table 8에서 비교해보면 CdS, CuS 등은 낮고 결국 용해도도 낮기 때문에 이러한 것이 금속의 불용화율에 영향을 주는 하나의 요인으로 제안되고 있다.^{45,49} 그의 SnS, PbS, HgS등도 상당히 낮아서 불용화율도 높을것으로 사료된다. 황산염환원균의 활성은 ORP, pH, 온도 등에 의해서 영향을 받는데, 일반적으로 황산염환원균의 생육온도는 15-45°C이며, 다른세균과는 달리 비교적 고온을 좋아한다. 황산염환원균은 pH4.5-9.5에서 생육이 가능하지만, 최적조건은 약알칼리성인 6.5-8.0이 적당하다. 또한 폐기물

Table 16. Removal of heavy metals by sulfate-reducing bacteria

Time(hrs)	Cd	Cr	Cu	Fe	Zn
No inoculum	9.85	4.46	19.30	9.18	19.30
0	5.89	4.72	7.78	16.00	14.40
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
2	3.78	4.38	4.79	12.30	12.70
	64.18	92.80	61.57	76.88	88.19
4	1.30	4.04	0.95	12.10	12.70
	22.07	85.59	12.21	75.63	88.19
6	0.59	3.93	0.62	11.00	11.50
	9.98	82.25	7.97	68.75	79.86
8	0.09	3.71	0.48	9.93	10.30
	1.53	78.60	6.17	62.06	72.53
10	0.03	3.91	0.41	12.30	9.47
	0.51	82.63	3.60	72.50	58.06
12	0.03	3.90	0.28	11.60	8.36
	0.51	82.63	3.60	72.50	58.06
16	0.03	3.26	0.17	11.50	7.66
	0.51	69.07	2.19	71.88	53.19
24	-	3.73	0.24	-	7.59
	-	79.03	3.08	-	52.71
32	0.00	3.60	0.04	1.64	1.95
	0.00	76.27	0.51	10.25	13.54
48	0.00	3.96	0.04	0.80	0.03
	0.00	83.90	0.51	5.00	0.21

Upper data show soluble heavy metal concentration (mg/l)

Bottom data show heavy metal residue(%)

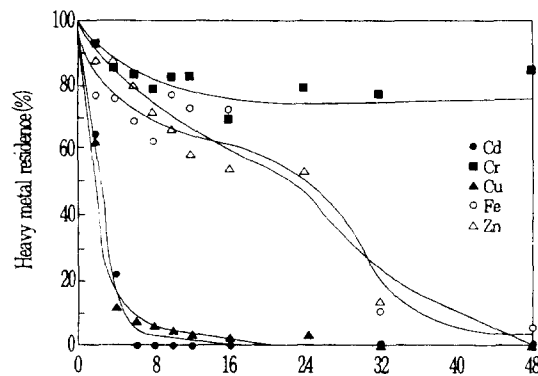


Fig. 7. Removal of heavy metal by sulfatereducing bacteria.

매립지 침출수의 환경은 Table 6, 7에 나타난 바와 같이 황산염환원균의 생육범위내에 있고, 중금속의 불용화 역할을 담당하는 황산염환원균의 활성은 안정하다고 할 수 있다. 한편 T-Cr의 불용화율은 낮고, 다른 중금속과는 다른 거동을 나타냈다. 그 하나

의 이유는 다른 금속은 첨가시에 양이온의 형태이기 때문에 음이온인 황화물이온과 반응하고 황화물금속으로 침전한다. 그러나 크롬은 용해시 CrO²⁻의 음이온 형태이기 때문에 같은 음이온인 황화물이온과는 반응하지 않는다고 추측된다. 앞으로 크롬을 비롯하여 용해도적이 낮은 다른 금속들의 불용화에 대해서 더욱 연구할 필요가 있다고 하겠다.

IV. 結 論

본 연구는 폐기물 매립지 중 서울의 난지도 폐기물매립장 침출수는 '94-'96년 사이에 분기별 1회, 부산, 대전 폐기물매립장 침출수는 '95-'96년 사이에 년 4회, 일본의 홋카이도, 나고야, 후쿠오카 폐기물매립장 침출수에 대하여는 '92-'94년 사이에 년 1회에 걸쳐서 이화학적 오염물질 및 미생물을 분석하고 황산염환원균의 분포와 중금속 불용화역할을 일본 기후대학과 공동으로 조사, 연구한 것으로 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 난지도 매립지 침출수중의 온도는 내부침출수가 40°C, 외부침출수는 30°C로 약 10°C 정도의 차이가 났으며, pH는 8.0 부근으로 약알칼리성을 나타냈고, SO₄²⁻는 점차 증가하였고, NO₃⁻-N는 매립완료 1년6개월후 일부지점에서 검출되기 시작하여 3년후부터는 전지점에서 검출되기 시작하였다.

2. 난지도 매립지 침출수중 유기성물질은 안정화되어감에따라 점차 감소하였다. 그러나 측정지점 및 측정시기에 따라 변화가 컸다. 유기성물질과 중금속은 내부침출수가 외부침출수보다 농도는 높았으며, Cd, Hg, Pb 등은 '96년도 일부를 제외하고 검출한게 이하였다.

3. 난지도 매립지 침출수중 일반세균은 내부침출수 및 외부침출수에서 최대치에서는 큰 차이는 없었지만 최저치에서는 1.0×10⁴/ml 및 4.0×10³/ml이었다.

4. 국내 난지도, 부산, 대전의 폐기물매립장의 황산염환원균은 각각 최대 9180, 24000, 348 MPN/ml로 조사된 지점에서 광범위하게 분포되어 있었으며, 일본 폐기물 매립장은 최대 9300 MPN/ml 이었다.

5. 황산염환원균의 2주간 배양시 MPN값의 변화는 초기에는 50°C에서, 2주후에는 30°C에서가 높았고, 1일에 시작하여 7일, 9일 사이에 급격히 증가하였다.

6. 황산염환원균에의한 중금속 불용화율은 Cd, Cu 가 6시간내에 이루어졌고, Fe, Zn은 48시간내에 불용화되었는데 최종 48시간 불용화율은 Cd, Cu, Fe,

Zn, T-Cr이 각각 100.0, 99.5, 95.0, 99.8, 16.1%로 T-Cr을 제외하고 높은 불용화율을 나타냈다.

參考文獻

- 1) 환경관리연구소: '97環境産業 總覽(제3집), 1997.
- 2) 한국자원재생공사: 사용종료매립지의 적정사후관리 방안(부록), 12, 1995.
- 3) 환경부: 전국폐기물발생 및 처리현황(-94), 1995.
- 4) 高見澤一裕外4人: 硫酸鹽還元菌の廢氣物埋立地における分布と重金屬不容化への役割, 第3回廢棄物學會研究發表會講演論文集, 415-418, 1992.
- 5) 高見澤一裕外5人: 硫酸鹽還元菌による廢氣物埋立地浸出水中の重金屬の不容化, 第4回廢棄物學會研究發表會講演論文集, 567-570, 1993.
- 6) 上木勝司外1人: 畜産廢水の嫌氣處理における硫酸鹽還元, 用水と廢水, 31(5), 430-439, 1989.
- 7) 松井三郎外2人: イオウ細菌による脱窒および硫酸鹽還元を伴う炭水化合物の分解経路, 用水と廢水, 31(4), 315-332, 1989.
- 8) 山中健生: 微生物のエネルギー代謝, 學會出版センター.
- 9) 上木勝司外: 嫌氣微生物學, (株)養賢堂發行, 1993.
- 10) 日本規格協會: JIS (傷害工業排水試驗法(改訂版)).
- 11) 동화기술: 수질오염, 폐기물, 토양오염공정시험법.
- 12) Standard Method, 17~19th.
- 13) Darrel D. Ebbing, Marks, Wrighton: General Chemistry, Fourth Editon, (주)교보문고, 1996.
- 14) 嶋田協: 硫酸鹽還元菌による抗廢水中重金屬處理, 31, (5)用水と廢水, 1989.
- 15) 森忠洋: 콘크리트構造物の微生物腐植, 用水と廢水, 31(3), 391-404, 1989.
- 16) 宮脇健太郎外3人: 焼却灰中での硫酸鹽還元菌による硫化物生成とその環境因子, 第4回廢棄物學會研究發表會講演論文集, 571-574, 1993.
- 17) 권경희8인: 폐기물매립지 침출수의 특성에 조사관한 연구(1), Report of S.I.H.E, 31:292-308, 1995.
- 18) 서울 특별시: 난지도 매립지 안정화공사 기본설계보고서 1994.11.
- 19) (사)아태환경 NGO한국본부: 매립지 안정화 및 토지재이용, 환경정책심포지움, 1995.
- 20) 김수생외1인: 도시폐기물 매립장에서의 환경오염조사분석, 대한환경공학회지, 5, 65-78, 1983.
- 21) 김수생: 폐기물매립장의 침출수 관리방안, 한국환경과학협의회, 1989.
- 22) 이길철외8인: 고형폐기물매립지의 침출수에 관한연구, Report of NIER KOREA, 13, 345-351, 1991.
- 23) 황규태: 도시폐기물 매립지 침출수 관리-문헌고찰, 한국폐기물학회지, 10, (3), 443-462, 1993.
- 24) Wakao, N., Takahashi, T. and Shiota, H.: A treatment of acid mine water using sulfate-reducing bacteria, J. Ferment. Technol., 57(5), 445, 1979.
- 25) 竹内準一外3人: 硫酸還元菌の計數法および硫酸還元活性の測定法, 11(1), 38-49, 1988.