

미생물 성장 특성에 기초한 독립영양탈질의 화학양론식 연구

A Study on the Reaction-Stoichiometry of Autotrophic Denitrification based on Growth Characteristic of Microorganism

이수원¹ · 김규동^{2,*} · 최영균³ · 김동한⁴ · 정태학²

Lee, Su-Won¹ · Kim, Gyu-Dong^{2,*} · Choi, Young-Gyun³ · Kim, Dong-Han⁴ · Chung, Tai-Hak²

- 1 한국과학기술연구원 수질환경 및 복원연구센터
- 2 서울대학교 지구환경시스템공학부
- 3 성균관대학교 토목환경공학과
- 4 서원대학교 환경건설정보학과

(2003년 9월 16일 접수; 2004년 3월 8일 최종수정논문 채택)

Abstract

It is necessary to supply external carbon source for enhancement of biological nitrogen removal from domestic wastewater with low influent C/N ratio. Sulfide was chosen as a cost effective electron donor and reaction stoichiometry for autotrophic denitrification was investigated by conducting bench-scale experiments in this study. Higher sulfur to nitrogen (S/N) ratio than the calculated value from theoretical reaction stoichiometry was required when the anoxic reactor was operated at open condition because dissolved oxygen introduced by surface aeration reacted with sulfide with ease. In addition, higher sulfate production and lower yield of microorganism could be observed under the same condition. It was possible to obtain reliable reaction stoichiometry for autotrophic denitrification by establishing pure anoxic condition. Linear relationship between bacterial growth and consumption of nitrate, sulfide, alkalinity, and sulfate production enabled to derive a relatively correct reaction stoichiometry for autotrophic denitrification when sulfide was used as an electron donor.

Key words: Autotrophic denitrification, sulfide, stoichiometry, S/N ratio, DO

주제어: 독립영양탈질, 황화물, 화학양론식, S/N 비, 용존산소

*Corresponding author Tel: +82-2-880-8351, FAX: +82-2-889-0032, E-mail : qdong@snu.ac.kr (Kim, G.D.)

1. 서론

국내하수는 C/N비가 낮아, 종속영양탈질의 경우 생물학적 질소제거 효율을 향상시키기 위해 값비싼 외부 탄소원의 주입이 필요하다. 종속영양탈질에 비해 독립영양탈질은 무기물을 전자 공여체로 사용하므로 경제성이 높고, 잉여 슬러지 발생이 적으며 시설의 안정성이 높다(Lampe & Zhang, 1997). 독립영양탈질을 하수처리공정에 적용하는 공법은 1970년대 이후로 본격적으로 연구되었으며, 특히, sulfur와 thiosulfate가 안정성 및 경제성이 높으므로 주요 연구 대상이 되어 왔다(손지화 & 김인수, 1999; Batchelor & Lawrence, 1978; Flere & Zhang, 1999). 전자공여체로 이용되는 무기물 중 sulfide는 다른 황화합물에 비하여 처리할 수 있는 질산성질소의 농도 범위가 가장 넓고, 처리 후 생성되는 sulfate의 농도가 낮을 뿐 아니라, 반응 중 pH 변화가 작은 장점을 가지고 있다(최희소 & 이진우, 1998; Discoll & Bisogni, 1978). 반면 유입 sulfide의 농도가 높을 경우 황화수소가 발생하고 미생물의 성장에 저해가 일어날 수 있다는 단점으로 인하여 생물학적 질소제거 공정에 거의 적용되지 않았다(Leslie et al., 1999). 그러나 질산성 질소의 농도가 40mg N/L를 넘지 않는 우리나라의 생활하수의 경우 처리에 요구되는 sulfide의 농도가 낮으므로 상기의 단점들은 문제가 되지 않는다.

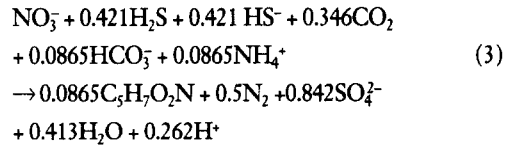
이에 본 연구에서는 sulfide를 전자 공여체로 사용하는 탈질반응의 특성을 파악하고 이와 관련된 화학양론식을 도출하고자 하였다. 이론적으로 미생물 성장이 포함된 고려한 화학양론식을 구하는 방법은 McCarty가 제안한 방법으로, Gibbs free energy의 변화를 이용한 것이다(McCarty, 1972).

Reaction = Energy reaction + Synthesis reaction

$$\begin{aligned} &= f_e (R_d - R_s) + f_s (R_d - R_s) \\ &= R_d - f_e R_s - f_s R_s \end{aligned} \quad (1)$$

$$\frac{f_s}{f_e} = \frac{k(-\Delta G_{ds})}{\frac{\Delta G_{ps}}{k} + \Delta G_c + k\Delta G_{so}} \quad (2)$$

여기서 k 는 에너지 전달 효율을 나타내며, 종속영양물질 및 독립영양미생물에 의한 탈질의 경우 평균 값이 0.6으로 알려져 있다(McCarty, 1972). k 를 0.6으로 정하고 각 반응의 Gibbs free energy 변화를 이용하여 f_s/f_e 값을 구한 후 $f_s + f_e = 1$ 인 관계를 이용하면 sulfide를 전자공여체로 이용하는 탈질반응에 대한 화학양론식을 다음과 같이 유도할 수 있다.



Sulfur를 전자 공여체로 이용하는 경우는 Koeing (1996)에 의하여 McCarty에 의한 화학양론식이 비교적 잘 맞는다는 연구가 있었고, thiosulfate의 경우는 손지화 & 김인수(1999)가 yield 값을 구하여 새로운 화학양론식을 정립하였다. 그러나 sulfide에 대한 연구는 거의 전무한 상태이므로, 본 실험에서는 전자공여체로 sulfide를 사용한 독립영양탈질 반응조를 구성하고, 탈질 반응의 중간 생성물인 nitrite를 고려한 화학양론식을 정립하고자 하였다.

Gibbs free energy를 이용한 이론적인 방법 외에도 실험에 의해 구한 결보기 수율(Y_{obs})로도 화학양론식을 유도할 수 있다. 실험에서 구한 결보기 수율과 f_s/f_e 과의 관계는 아래의 식으로 나타내어진다.

$$\begin{aligned} Y_{obs} &= \frac{\text{mass of biomass produced}}{\text{mass of growth limiting substrate utilized}} \\ &= \frac{f_s}{f_e} \times \frac{\text{grams of biomass per electron equivalent of biomass}}{\text{grams of substrate per electron equivalent of substrate}} \end{aligned} \quad (4)$$

여기서, 미생물의 성장을 측정된 후 적절한 계수를 이용하면 f_s/f_e 의 값을 구할 수 있어 이 결과값을 식 (1)에 대입하면 화학양론식을 유도할 수 있다.

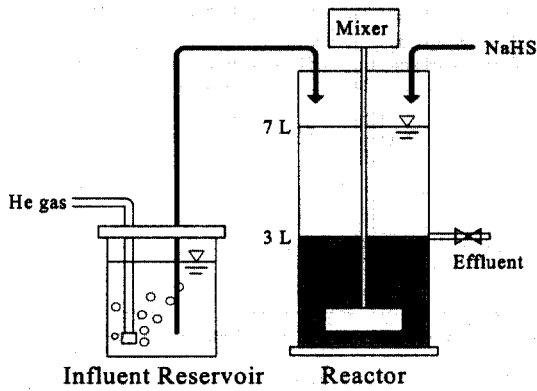


Fig. 1. Schematic diagram of an anoxic reactor operated at open condition.

Table 1. Operation mode of batch anoxic reactor at open condition

Fill	Reaction	Settle	Draw & Idle
Mixing & anoxic			
1.0 hr	9.0 hr	1.5 hr	0.5 hr

Table 2. Composition of nutrients and minerals in synthetic wastewater

Component	Concentration
KH_2PO_4	5mgP/L
CaCl_2	10mg/L
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5mg/L
NH_4Cl	1mg/L
MnCl_2	1mg/L
ZnCl_2	1mg/L
FeCl_2	1mg/L

2. 실험재료 및 방법

2.1. 개방형 무산소조 운전

실제 하수 처리장과 비슷한 조건인 표면 포기가 일부 허용되는 무산소조를 운전하였다. 반응조는 아크릴재질로 제작하였으며, 회전식으로 운전하였다. 반응조의 세부사항은 Fig. 1에서 제시하였다. 반응조는 유입이 끝난 후 최대 부피는 7L, 유출 후 슬러지 부피는 3L로 운전하였다. 운전 조건은 Table 1에서 제시하였다. 유입수의 nitrate는 일반 하수의 질소 농도를 고려하여 30mgN/L로 하였고, sulfide는 각각 90, 120mgS/L로 주입하였으며, 화학 양론식 (3)에서 알 수 있듯이, 반응 산물이 수소이온과 황화이온으로 원수에 알칼리도가 부족할 경우, 반응조의 심각한 pH 저하가 발생할 것으로 예상되어, 알칼리도는 NaHCO_3 를 이용하여 1000mg CaCO_3 /L가 되도록 하였다. 인공하수에 포함되는 미량원소의 조성은 Table 2에서 나타내었다. Sulfide는 pH에 따라 그 형태가 달라지므로 pH를 6.5, 7.5, 8.5로 조절된 3조의 반응조를 동시에 운전하여 반응 효율을 비교하였다. 각 반응조의 pH는 HCl를 사용하여 조절하였다.

2.2. 밀폐형 무산소조 운전

Sulfide를 탈질 전자 공여체로 이용하는 화학양론식을 실험적으로 유도하기 위하여 공기의 유출입을 제한하는 조건에서 회분 실험을 하였다. 반응조는 Fig.

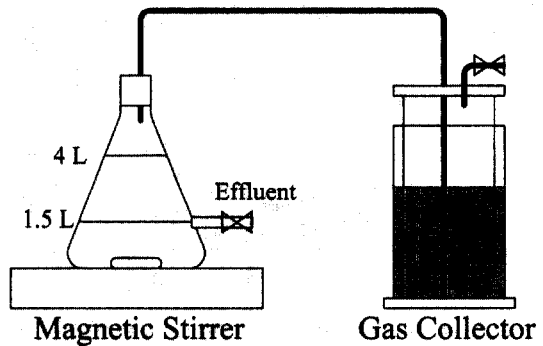


Fig. 2. Schematic diagram of an anoxic reactor operated at closed condition.

2에서 제시된 바와 같이 유리 재질의 삼각 플라스크를 사용하였고, 매일 3시간의 침전 후 인공 하수 2.5L를 fill-and-draw 방식으로 주입하였다. Gas collector는 외부로부터 공기의 유출입을 방지하고 반응조 headspace에서 대기압을 유지하기 위하여 설치하였다. 인공하수의 nitrate 농도는 70mgN/L로 주입하였고, sulfide는 144와 167mgS/L 및 알칼리도는 1167과 250mg CaCO_3 /L로 변화를 준 4개의 반응조를 운전하여 S/N비와 알칼리도에 따른 독립영양 탈질 반응의 변화를 살펴보았다. 인공하수의 미량원소 조성구 유입수 성상은 2.1절의 실험방법과 동일하게 하였다.

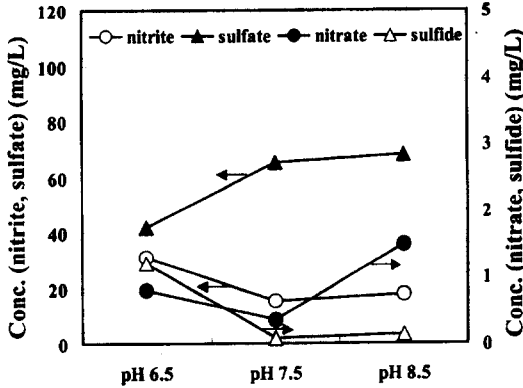


Fig. 3. Effluent composition of the anoxic reactor operated at open condition (Influent sulfide concentration was 90mgS/L).

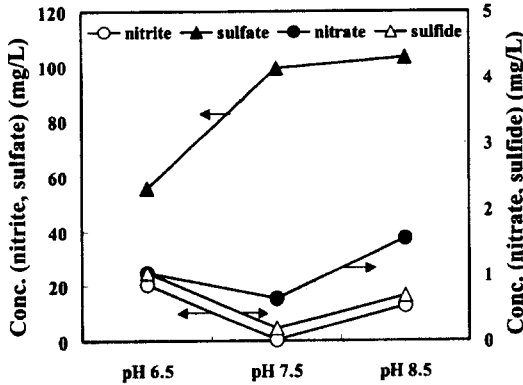


Fig. 4. Effluent composition of the anoxic reactor operated at open condition (Influent sulfide concentration was 120mgS/L).

3. 결과 및 고찰

3.1. 개방형 무산소조에서의 탈질 반응

공기의 유출입이 허용되는 무산소 조건에서는 표면포기에 의해 용해된 DO와의 반응으로 인해 소모되는 sulfide가 존재하므로 nitrate 제거량에 비해 소모되는 sulfide의 양이 실제 화학 양론식을 이용하여 도출되는 양에 비해 증가하는 등, 많은 부분 화학양론식이 맞지 않을 것으로 예상된다. 그러나, 실제 하수 처리장에서 대부분의 반응조는 공기의 유출입이 허용되는 조건에서 운전이 되므로, 실제 처리 조건에 맞는 값을 구하기 위해서는 공기의 유출입이 허용되는 조건에서 운전을 하여 이론값과 비교하는 것이 바람

Table 3. Sulfide concentrations and alkalinities in the influent and S/N ratios of each reactor

	Sulfide (mgS/L)	Alkalinity (mgCaCO ₃ /L)	S/N ratio
Reactor 1	167	1167	2.4
Reactor 2	144	1167	2.8
Reactor 3	167	250	2.4
Reactor 4	144	250	2.8

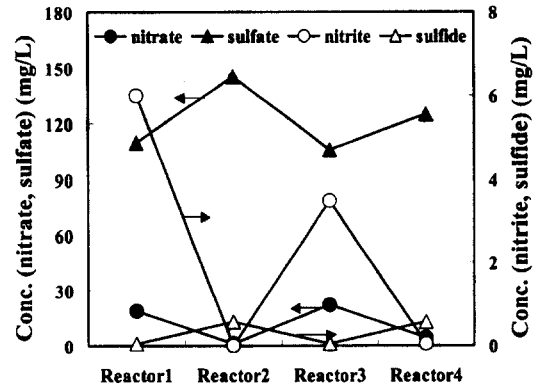


Fig. 5. Effluent composition of the anoxic reactor operated at closed condition

직하다고 판단되었다. 먼저, sulfide의 농도를 다르게 하여, 공기의 유출입이 허용되는 무산소조를 운전하여 안정화되었을 때부터 한 달간의 유출수 농도의 평균값을 Fig. 3과 Fig. 4에 제시하였다.

S/N비가 3인 경우(Fig. 3) 모든 반응조에서 nitrate가 일부 검출되었으나 S/N비가 4로 증가한 경우(Fig. 4) 초기 유입수의 pH를 7.5로 주입한 반응조의 경우 질소의 농도가 1mg/L 이하로 검출되는 결과를 보였다. 각 반응조에서 미생물의 수율은 pH에 관계없이 거의 일정한 값을 나타내었고, 그 값은 각각 0.084, 0.079, 0.084mgMLVSS/mgN임을 실험을 통하여 알 수 있었다.

3.2. 밀폐형 무산소조에서의 탈질 반응

탈질 반응의 화학 양론식을 구하기 위해서 공기의 유입이 차단된 무산소 조건에서 탈질 반응을 실험하였다. 아래 Table 3에서 각 반응조별 유입 sulfide 농도와 알칼리도를 나타내었다. 공기의 유입이 없는 무산소조를 운전하여 안정화되었을 때, 30일 동안의 유출수 농도에 대한 평균값을 Fig. 5에서 나타내었다.

Table 4. Effects of alkalinity level on the variation of nitrogen, sulfur and MLVSS concentration

		Average MLVSS (mg/L)	ΔNO_2^- (mgN/L)	ΔNO_3^- (mgN/L)	ΔS^{2-} (mgS/L)	ΔSO_4^{2-} (mgS/L)	ΔMLVSS (mg/L)
At high alkalinity	Reactor 1	1408.75	6.00	45.20	130.49	109.44	24.57
	Reactor 2	1758.75	0.00	69.10	153.43	145.30	36.44
At low alkalinity	Reactor 3	1380.25	3.48	47.91	129.99	106.11	22.32
	Reactor 4	1687.50	0.04	65.47	153.36	124.89	30.97

충분한 알칼리도와 sulfide가 공급된 Reactor 2의 경우 거의 완벽하게 질산성 질소가 제거되었고, 이 때의 S/N 비는 2.8이었다. 그러나, S/N비를 낮춘 Reactor 1의 경우는 다소의 nitrate가 유출수에서 관찰되었다. 알칼리도를 250mgCaCO₃/L로 한 Reactor 4의 경우 같은 S/N비에 대해서도 탈질 효율이 떨어지는 것을 관찰할 수 있었다. 알칼리도를 250mgCaCO₃/L로 한 Reactor 3의 경우 같은 S/N비를 가진 Reactor 2에 비해 탈질 효율이 떨어지는 것을 관찰할 수 있었다. 낮은 S/N비로 실험한 Reactor 1 과 3의 경우 알칼리도에 따른 제거 효율은 변화는 거의 나타나지 않으며, 오히려 Reactor 3가 더 높은 탈질 효율을 나타냈으나, 그 차이는 미미한 것으로 나타났다. 이 경우, 낮은 S/N비로 인해, 알칼리도의 차이에 의한 제거 효율의 차이를 반영하지 못하고 있다. 위 실험의 각 항목별 변화량을 Table 4에서 제시하였다.

Table 4에 제시된 결과로부터 탈질 반응은 nitrate에서 질소 가스로 직접 변환되는 것이 아니라 nitrite라는 중간 매개물을 거쳐서 진행되는 것을 알 수 있다. 따라서, 탈질반응의 화학 양론식을 유도할 때는 중간 매개물인 nitrite를 고려하는 것이 바람직한 것으로 판단된다. 즉, 미생물의 성장을 nitrate에서 nitrite로 가는 경우와, nitrite에서 질소 가스로 가는 두 개의 반응으로 나누어서 생각하여야 한다. Table 4로부터 각각의 수율을 아래의 식으로 계산할 수 있다.

$$Y_{\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-} = \frac{\text{MLVSS}}{\text{NO}_3^-} \text{ (mgMLVSS/mgN)} \quad (5)$$

$$Y_{\text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2} = \frac{\text{MLVSS}}{\Delta\text{NO}_3^- - \Delta\text{NO}_2^-} \text{ (mgMLVSS/mgN)} \quad (6)$$

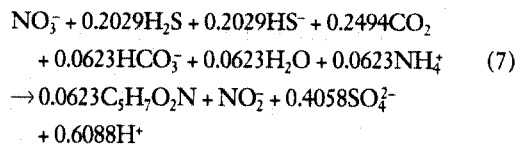
식 (5)와 (6)을 이용하여 각각의 수율값을 계산한

후, 평균값을 구하면 $Y_{\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-}$ 와 $Y_{\text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2}$ 는 각각 0.062와 0.066mgMLVSS/mgN가 된다.

일반적인 미생물의 화학식과 biomass의 양을 각각 C₅H₇O₂N과 MLVSS의 양으로 가정하고, 사용된 기질의 양은 소모되는 nitrate와 nitrite의 양으로부터 직접 구할 수 있다고 한다면, 미생물의 electron donor capacity는 0.177 (20/113) electron/g-biomass가 된다. 또한 NO₃⁻는 NO₂⁻까지, NO₂⁻는 N₂로 탈질이 된다고 가정한다면, nitrate와 nitrite의 electron acceptor capacity는 각각 0.143 (2/14) electron/gNO₃⁻-N과 0.214 (3/14) electron/gNO₂⁻-N가 된다. 따라서 1mol의 전자가 생성 또는 소모되는데 필요한 biomass, nitrate와 nitrite의 양은 각각 위에서 구한 값의 역수인 5.65 (g-biomass/electron equivalent of biomass), 7.00 (gNO₃⁻-N/electron equivalent of NO₃⁻-N)과 4.67 (gNO₂⁻-N/electron equivalent of NO₂⁻-N)이 된다.

Yield 값과 이러한 electron equivalent mass를 식(4)에 대입하면 f_3 와 f_2 를 구할 수 있고, 식 (1)을 이용하여 다음과 같은 화학 양론식을 구할 수 있다.

가. NO₃⁻ → NO₂⁻ 반응의 화학 양론식 ($f_2 = 0.616$, $f_3 = 0.384$)



나. NO₂⁻ → N₂ 반응의 화학 양론식 ($f_2 = 0.695$, $f_3 = 0.305$)

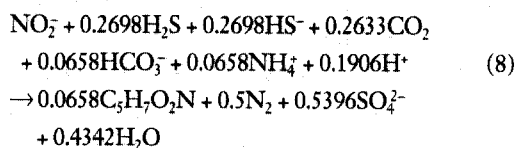


Table 5. Variation of observed and theoretical sulfur concentration in closed anoxic reactor

pH	ΔS_2^- (mg/L as S)			ΔSO_4^{2-} (mg/L as S)		
	Observed	From Eq.(9)	From Eq.(3)	Observed	From Eq.(9)	From Eq.(3)
Reactor 1	130.49	84.87	75.58	109.44	84.87	75.58
Reactor 2	153.43	149.60	133.24	145.3	149.60	133.24
Reactor 3	129.99	96.19	85.67	106.11	96.19	85.67
Reactor 4	153.36	141.65	126.16	124.89	141.65	126.16

식(7)과 (8)을 더하면 $NO_3^- \rightarrow N_2$ 반응의 화학 양론식을 구할 수 있다.

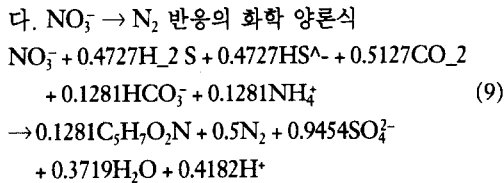


Table 5는 본 실험에서 구한 수율값을 토대로, 이론적으로 계산된 반응물 및 생성물의 농도와 실험값을 비교한 것이다. 비교 대상으로 한 식은 Gibbs free energy의 변화를 이용하고 nitrate에서 질소 가스로 직접적인 탈질을 고려하여 구한 식 (3)과 실험에서 구한 미생물의 수율을 이용하고, 중간 생성물인 nitrite를 고려하여 구한 식(9)이다. Reactor 1과 3의 경우 낮은 S/N 비로 인하여 불안정한 질소 제거 반응이 일어났으며, 결과로 소비된 sulfide와 생성된 sulfate의 농도가 상대적으로 낮은 것을 알 수 있다. 또한 sulfide의 경우 실험값과 이론값에서 다소 차이는 있으나, 반응 중 휘발되어 gas collector에 모이는 $H_2S(g)$ 의 농도를 고려한다면 그 차이는 크지 않을 것으로 판단된다. 이렇게 gas collector에 모이는 $H_2S(g)$ 는 실제 반응에는 관여하지 않는 손실로 산정할 수 있으므로, 이 때문에 소모된 sulfide의 양이 반응에서 구한 화학 양론식에 비해서 높게 나타났다. Sulfate의 경우는 대부분 실험값과 이론값이 거의 일치하는 것을 알 수 있었다. 두 화학 양론식 중에서 중간 매개물로 nitrite를 고려한 경우가 좀 더 실험에서 구한 결과와 비슷한 값을 나타내었다.

공기의 유출입이 허용되는 무산소조의 실험과 비교하여 보면, 반응조를 완전한 혐기상태로 운전할 경우 수율값이 다소 커지는 것을 알 수 있다. Kuenen

(1985)은 황화합물을 이용하는 독립영양미생물 중 대표적인 *Thiobacillus denitrificans*는 산소의 농도가 낮을수록 탈질 반응에서 더 높은 수율값을 나타낸다는 연구 결과를 보였는데, 이것은 본 실험과도 일치하였다.

4. 결론

본 연구에서는 sulfide를 전자공여체로 사용하였을 경우, 무산소 상태에서의 독립영양탈질 현상을 실험적으로 규명하고자 하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 화학 양론식의 도출은 개방형 무산소조에 비해 밀폐형 무산소조의 운전 결과가 물질 수지를 고려할 때 타당하고, 밀폐형 무산소조의 결과를 이용하여 화학 양론식을 구하면, 미생물의 수율은 중간 생성물로서 nitrite를 고려한 경우가 nitrite를 고려하지 않은 식에 비해 실험에서 구한 값에 더욱 가까운 결과를 나타내었으며, 질산성 질소의 감소, sulfide의 감소, 알칼리도의 감소 및 미생물의 성장이 비례적으로 나타났기 때문에 신뢰성 있는 화학양론식의 도출 및 검증이 가능하였다.

(2) 개방형 무산소조를 운전한 결과, pH 7.5의 경우 유입수의 S/N비가 4인 경우 탈질조로 유입되는 질산성 질소의 제거율이 95% 이상이나, S/N비가 3으로 줄거나 유입수의 pH가 변할 경우 nitrite 축적 현상이 관찰되었다.

(3) 개방형 무산소조 반응조에서 pH별로 미생물의 수율을 구하여 본 결과, 그 값은 0.084 ± 0.005 로 미생물의 성장은 pH에 영향을 받지 않는 것을 알 수 있었다.

(4) 산소와 질산성 질소가 공존할 경우 sulfide를 전자공여체로 이용하는 독립영양탈질균의 경우 산소를

우선적으로 사용하게 되므로 반응조에 공기의 유출입이 허용되는 개방형 무산소조에서 nitrate를 제거하기 위해서 실제 탈질 반응에 소모되는 양보다 더 큰 S/N 비가 요구된다는 것을 알 수 있었다. 또한 개방형 무산소조 실험과 밀폐형 무산소조 실험의 미생물 성장을 비교해 볼 때 산소의 농도가 증가할수록 미생물의 수율은 감소하였다.

감사의 글

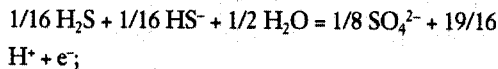
본 연구는 BK21 서울대/한양대 사회기반 및 건설 기술 인력양성 사업단의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다

기호 설명

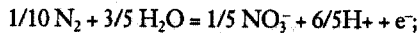
f_e = fraction of electron donor used for energy;

f_s = fraction of electron donor used for cell synthesis;

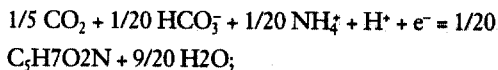
R_d = half reaction for oxidation of one electron equivalent of sulfide



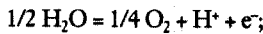
R_n = half reaction for oxidation of one electron equivalent of nitrogen gas



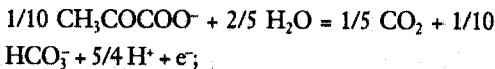
R_c = half reaction for oxidation of one electron equivalent of bacterial cells



RH_2O = half reaction for oxidation of one electron equivalent of water



R_p = half reaction for oxidation of one electron equivalent of pyruvate



Y_{obs} = observed microbial yield, mass of cell produced per mass of nitrate reduced;

ΔG_e = Gibbs free energy change associated with half

reaction R_c [kJ/e⁻eq]

($\Delta G_e^0 = 7.5 \text{ kcal/electron equivalent}$);

ΔG_{Rp} = Gibbs free energy change associated with summation of half reaction R_p and negative half reaction RH_2O [kJ/e⁻eq];

ΔG_{Rd} = Gibbs free energy change associated with summation of half reaction R_d and negative half reaction Ra [kJ/e⁻eq];

ΔG_{Rn} = Gibbs free energy change associated with summation of half reaction Ra and negative half reaction RH_2O [kJ/e⁻eq]

참고문헌

Batchelor, B. and Lawrence, A.W. (1978) "Autotrophic denitrification using elemental sulfur", *Journal of the Water Pollution Control Federation*, **50**, pp. 1986-2001.

Discoll, C.T. and Bisogni, J.J. (1978) "The use of sulfur and sulfide in packed bed reactors for autotrophic denitrification", *Journal of the Water Pollution Control Federation*, **50**, pp. 567-577.

Flere, J.M. and Zhang, T.C. (1999) "Nitrate removal with sulfur-limestone autotrophic denitrification processes", *Journal of Environmental Engineering*, **38**, pp. 721-729.

Koeing, A. and Liu, L.H. (1996) "Autotrophic denitrification of landfill leachate using elemental sulphur", *Water Science and Technology*, **34**, No. 5-6, pp. 469-476.

Kuenen, J.G. and Robertson, L.A. (1985) "Microbial interaction among aerobic and anaerobic sulfur-oxidizing bacteria", *Advances in Microbial Ecology*, **8**, pp. 1-59.

Leslie Grady, C.P., Glen, L.Daigger, Jr. and Lim, Henry C., *Biological wastewater treatment*, 2nd Ed., Marcel Dekker, Inc., pp. 640-641 (1999).

McCarty, P.L. (1972) "Stoichiometry of Biological Reactions", *International Conference Toward a Unified Concept of Biological Waste Treatments Design*.

손지화, 김인수 (1999) "황화합물이 황이용 탈질 미생물에 미치는 영향", 한국물환경학회 춘계학술발표회 논문 초록집, pp. 181-184.

최의소, 이진우 (1998) "Autotrophic denitrification using sulfide", 한국수질보전학회 춘계학술발표회 논문 초록집, pp. 33-36.