

폐금속광산 퇴적물 내에서의 비소 거동에 미치는 토착미생물의 영향

박지민¹⁾ · 이종운²⁾ · 이진수¹⁾ · 전효택¹⁾

1. 서론

오염된 자연환경을 정화하기 위해 다양한 환경 오염 처리방법에 대한 연구가 이루어지고 있다. 특히, 폐광산 지역 주변의 유독성 중금속원소에 의한 오염을 처리하기 위해 여러 가지 방법론이 제시되었다. 최근에는 기존의 물리 화학적 처리 방법 외에 식물이나 미생물을 이용한 생물학적 오염 처리를 적용함으로써 주변 자연 환경에의 영향과 추가적인 오염을 최소화하고자 하는 노력이 이루어지고 있다. 박테리아는 부피에 대한 표면적 비율이 높고, 자연 상태에서 그 생물량이 막대하며, 다양한 대사작용을 한다. 이러한 특성으로 인해 박테리아는 다양한 환경에서 강한 생명력을 보이며 빠른 적응을 통해 생존하여 주위의 지구화학적 환경에 지대한 영향을 미친다. 최근의 연구결과에 의하면 일부 박테리아는 이화적(dissimilatory) 또는 해독성(detoxifying) 기제를 이용하여 비소의 산화환원상태를 변화시킬 수 있다.

이 연구의 목적은 금·은·연·아연 폐광산인 화천광산 지역 하상퇴적물 내의 비소 오염의 실태를 조사하고 퇴적물에서 분리·배양한 토착 미생물이 호기성 및 혐기성 환경에서 각각 비소 거동에 어떠한 영향을 미치는지를 밝히는 것이다. 이를 위해 다양한 탄소원을 공급하여 토착 미생물을 활성화시킨 후 미생물에 의한 비소의 용출량 및 그 형태에 대한 실험이 수행되었다. 이 연구를 통하여 자연상태에서 비소의 이동 및 거동을 예측하는 데 있어 미생물학적 영향을 파악할 수 있다.

2. 연구방법

화천광산은 경상북도 영덕군 영덕읍 화천1리에 소재하며 금, 은, 연, 아연을 주 광종으로 하는 광산이다. 본 광산은 1933년부터 가행되어 1940년에 연, 아연 정광 1000~2000톤의 생산량이 보고된 바 있으며(대한광업진흥공사, 1968), 1976년의 2년 동안 금 123톤의 광석을 생산한 것으로 보고되었다(한국지질자원연구원, 1995~1998). 가행이 중단된 것은 1989년이며 현재 갱구 및 갱내수의 여부는 확인되지 않는다. 선광장의 흔적은 남아 있으며 광미 적치장은 복토하여 논으로 사용되고 있다. 민가는 1 km 이상 떨어진 곳에 분포한다.

화천광산의 시료 채취는 2003년 6월에 수행되었고 채취 장소는 광미 적치장 주변 수계에서 이루어졌다. 선광장터 주변 수계를 따라 하류로 800 m에 걸쳐 총 9개의 하상퇴적물 시료를 채취하였다. 시료 내의 미생물이 원래 상태를 유지하도록, 시료는 하천수에 담긴 채 혐기성 상태를 유지하도록 하였다.

9개의 하상퇴적물 시료는 지구화학적 및 미생물학적으로 균질성을 유지하도록 혼합하여 대표 시료를 제조하였다. 일부는 자연 건조하여 -80 mesh로 체질한 후, 왕수를 이용하여 비소 및 중금속을 추출한 후 중금속은 AAS로, 비소는 hydride generating AAS로 각각 분석하였다. 비소의 화학적 형태를 파악하기 위해서 실시한 연속 추출에서 사용된 시약을 Table 1에 제시하였다.

주요어: 폐광산, 비소, 미생물, 퇴적물

1) 서울대학교 지구환경시스템공학부

2) 전남대학교 건설지구환경공학부

Table 1. Extractants used in sequential extraction for As in sediment samples (Ahn *et al.*, 2003).

Step	Target phase	Extractant	Ref.
Step 1	ionically bound As	1M MgCl ₂ (pH 8), 2h, 2 °C	Keon <i>et al.</i> (2001)
Step 2	strongly adsorbed As	1M NaH ₂ PO ₄ (pH 5), 5h, 25°C	Keon <i>et al.</i> (2001)
Step 3	coprecipitated As with carbonates	1M NaOAc(pH 5), 5h, 25°C	Tessier <i>et al.</i> (1979)
Step 4	coprecipitated As with amorphous Fe	0.175M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ , 0.1M H ₂ C ₂ O ₄ (pH 3), 2h, 25°C, in dark (wrapped in Al foil)	Keon <i>et al.</i> (2001)
Step 5	coprecipitated As with crystalline Fe & sulfides and remaining recalcitrant As minerals	aqua regia (36% HCl + 62% HNO ₃), 1h, 70°C	Ure(1995)

하상퇴적물 내의 토착 미생물이 비소의 거동에 어떠한 영향을 미치는지를 알아보기 위하여 용출실험을 실시하였다. 젖은 상태의 하상퇴적물에서 미생물을 분리한 점증물과 퇴적물과 탄소원을 포함한 배양액에 접종하였다. 이를 호기성 및 혐기성 조건에서 10~15일 간에 걸쳐 150 rpm, 30°C 조건에서 배양하면서 매일 pH와 비소 및 중금속의 함량, 비소의 화학종, Fe²⁺, 음이온 농도 등을 측정하였다. 미생물의 영향을 화학적 반응의 결과와 비교하기 위하여, autoclave하여 멸균한 비교시료를 실험에 추가하였다.

측정을 위해 채취된 시료를 silica-based strong anion cartridge(LC-SAX SPE, supelco)로 비소의 화학종을 분리한 후, hydrade generating AAS로 분석하였다. 중금속은 AAs, Fe²⁺는 ferrozine 방법, 음이온은 IC를 이용하여 각각 분석하였다.

3. 결과 및 토의

화천광산 주변 지역에서 채취한 하상퇴적물 내의 비소 및 중금속 함량을 Table 2에 나타내었다. 9개의 하상 퇴적물 시료를 혼합하여 제조한 대표시료의 왕수분석 결과를 OME(Ontario Minister of Environment, Canada, 1989)에서 제시한 독성수준과 비교해 볼때 비소의 오염이 상당히 진행된 상태이며, 또한 Cd와 Zn에 의한 심각한 오염 현상을 보이고 있다. 대표시료의 비소에 대한 연속추출 결과를 Table 3에 나타내었다. 퇴적물 내 비소의 대부분(87.9%)의 화학적인 형태는 철 산화물과 결합되어 있는 형태이다.

호기성과 혐기성 조건 모두에서 시간이 지날수록 용존 비소의 함량이 증가하였는데, 전체적으로 용출된 비소의 함량은 호기성에 비해 혐기성이 대략 5배 정도 높았으며 그 양상은 탄소원에 따라 다소 차이를 보였다. 반응 기간 동안 호기성 조건에서 용출된 비소의 함량 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 박테리아가 살아있는 경우의 비소의 농도가 autoclave한 비교 시료에 비해 약 4배 정도 높았으며, 대부분의 비소가 As(V)로 존재하였다. 용출된 비소의 함량은 탄소원에 따라 다르게 나타났는데, acetate를 공급했을 때 가장 높은 농도인 94.66ppb를 나타내었다. 이러한 미생물에 의한 비소의 용출의 원인은 대사 과정에서 발생하는 삼출물에 의한 pH 변화로 볼 수 있다.

Table 2. Concentration of heavy metals in Hwachon sediment composite sample by aqua regia digestion (mg/kg).

As	Cd	Cu	Pb	Zn
24.9 (11.044~61.148)	16.6	85.0	230.8	1076.9

Table 3. As concentration by sequential extraction analysis.

Step	Target phase	Concentration (mg/kg)
Step 1	ionically bound As	0.07
Step 2	strongly adsorbed As	2.73
Step 3	coprecipitated As with carbonates	0.25
Step 4	coprecipitated As with amorphous Fe oxyhydroxides	2.15
Step 5	coprecipitated As with crystalline Fe oxyhydroxides & sulfides and remaining recalcitrant As minerals	19.99

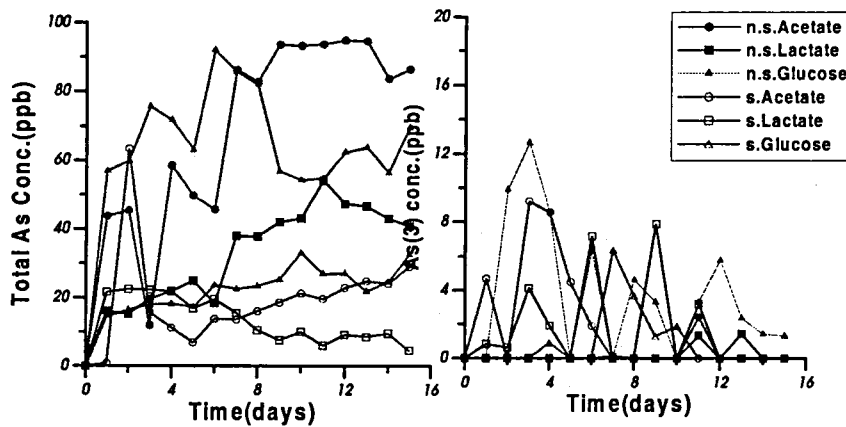


Fig. 1. Arsenic in solution incubated under aerobic condition.

초기 pH를 퇴적물의 pH인 6.9로 조정하였음에도 불구하고, glucose를 탄소원으로 공급한 시료의 경우 초기 pH가 약 11까지 상승하였다. 이러한 pH의 변화로 인해 퇴적물의 표면에 흡착되어 있던 형태의 비소가 탈착되어 나온 것으로 판단되어진다. 이러한 용출은 glucose의 경우만 뚜렷하게 관찰되었다(Fig. 2).

하상퇴적물이 주로 혐기성 환경 내에서 존재한다는 점을 감안할 때 혐기성 조건에서 실시한 실험 결과에서의 용존 비소의 농도 변화에 더 주목할 필요가 있다(Fig. 3). 혐기성 환경에서 acetate와 glucose를 탄소원으로 공급받은 경우, 5일경에 비소가 용출되었는데, 이는 비교시료에 비해 월등히 높은 용출속도였다. 총 비소 용출량은 11일 후에 최대량에 도달했는데 acetate의 경우 511ppb, glucose는 358ppb가 용출되어 미생물을 접종하지 않은 비교시

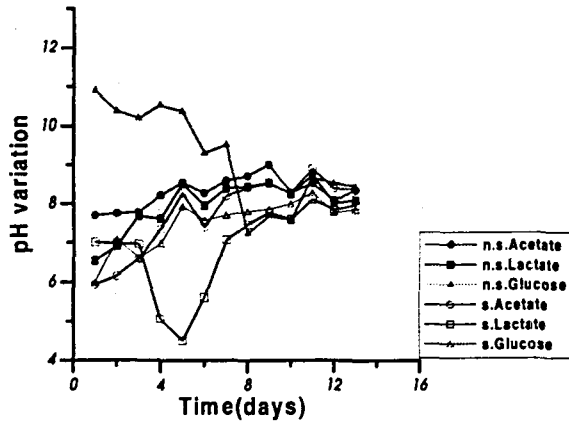


Fig. 2. pH variation of solution incubated under aerobic condition.

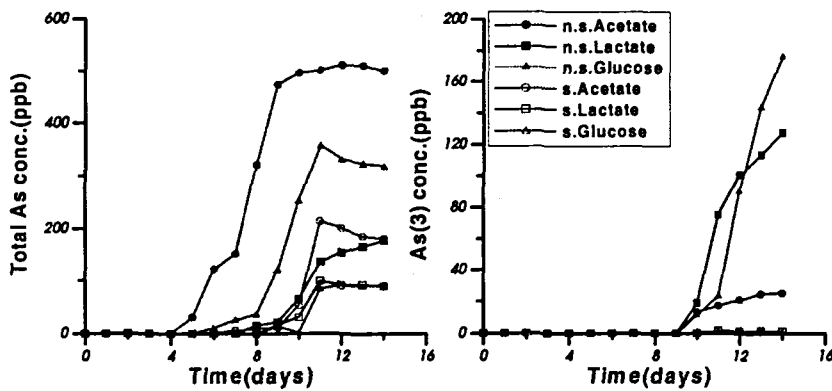


Fig. 3. Arsenic in solution incubated under anaerobic condition.

료(acetate 213 ppb; glucose 90ppb)에 비해 2~4배 정도 높은 용출량을 나타내었다. As(III)와 As(V)의 비율은 lactate와 glucose를 공급한 경우 As(III)의 비율이 높게 나타나(lactate 72%; glucose 55%), 독성과 이동도의 증가가 우려된다. acetate를 공급한 경우 총 용출 비소의 함량은 높았으나 대부분이 As(V) 형태로 존재하였다. 혐기성 환경에서는 pH 변화가 뚜렷한 양상을 보이지 않았으므로 호기성 환경의 경우와는 다른 원인이 있을 것으로 판단되어진다.

특히 자연환경에서 주로 비소는 철 산화물 표면에 흡착되어 존재하며, 시료의 연속 추출 결과에 따르면 대부분의 비소가 철 산화물과 결합한 형태로 존재하였으므로, 혐기성 조건에서 철산화물 자체의 용해는 비소의 용출을 의미한다. 혐기성 조건에서 용존 철의 함량을 분석한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 철의 농도는 4일에서 5일 정도부터 증가하여 12일에 가장 높은 농도인 4.9ppm을 나타내었다. 이러한 경향은 비소의 농도 변화와 매우 흡사하여, 철과 비소의 용출이 거의 동시에 일어나고 있음을 알 수 있다. 즉, 박테리아가 철을 용출시킴으로써, 철에 흡착된 비소가 용출되는 현상을 보이고 있다. 이러한 철의 용출은 lactate와 glucose를 첨가할 경우만 관찰됨으로써, 박테리아가 특정 탄소원에 대한 선호도를 보임을 알 수 있다.

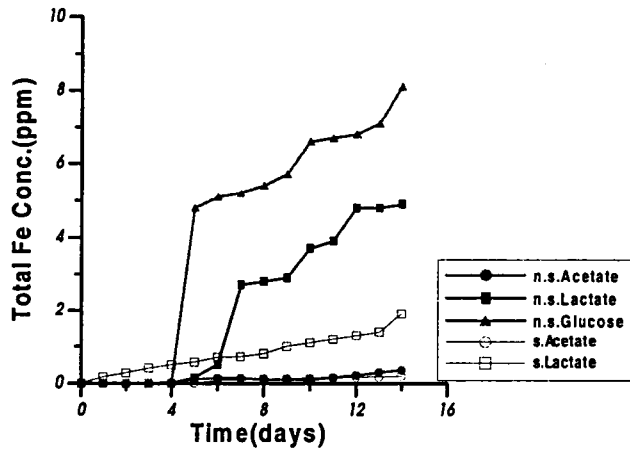


Fig. 4. Total Fe in solution incubated under anaerobic condition.

4. 결론

연구 대상인 화천광산 주변의 수계 하상퇴적물은 비소를 비롯한 다양한 중금속에 의해 오염되어 있으며 특히 비소에 의한 오염이 상당히 진행되어 인근 수계를 통한 주변 환경으로의 이차적 오염이 예상된다. 연속 추출 결과에 따르면, 대부분의 비소가 철 산화물과 결합된 형태로 존재하고 있다.

화천광산의 비소로 오염된 하상퇴적물로부터 분리해 낸 토착미생물을 배양한 결과 비소의 지구화학적 거동에 영향을 미치는 것으로 확인되었다. 특히 박테리아에 의해 용출되는 비소의 양이 매우 높았으며 이러한 영향은 호기성보다 혐기성에서 더 뚜렷하게 나타났다. 뿐만 아니라 용출되는 비소의 양은 탄소원에 따라 차이를 보임으로써 퇴적물 내의 다양한 토착박테리아가 선호하는 탄소원이 있는 것으로 판단된다.

5. 참고문헌

대한광업진흥공사, 1968, 한국의 광상

한국지질자원연구원, 1998, 광산물 생산량 보고서

Persaud, D., Jaagumagi, R., Hayton, A., 1989, Development of provincial sediment quality guidelines : Ontario Ministry of the Environmental, Water Resources, Branch, Aquatic Biology Section, Toronto, Ontario, Canada.