

퇴적물 내 비소의 지구미생물학적 거동 연구

이중운^{1*} · 이상우² · 박지민³ · 김경용⁴ · 전효택³ · 정명채⁵

¹전남대학교 건설지구환경공학부, ²가톨릭대학교 생명공학부, ³서울대학교 지구환경시스템공학부,
⁴광주과학기술원 환경공학과, ⁵세명대학교 바이오환경공학과

* Email: jongun@chonnam.ac.kr

요약문

The effects of indigenous bacteria on geochemical behavior of As in As-contaminated sediments (Hwachon mine and Myoungbong mine) after biostimulation with a variety of carbon sources were investigated under anaerobic condition. In Hwachon sediment, As was dramatically extracted from nonsterile sediment with time, reaching the highest concentration of 500 $\mu\text{g/L}$. The As leaching was likely caused by microbial dissolution of Fe oxides/oxyhydroxides with which As had been coprecipitated. However, in the case of Myoungbong sediment supplied with glucose, dissolved As decreased with time likely due to production of As sulfide(s) and subsequent precipitation, which resulted from bacterial reduction of SO_4^{2-} . The results implied that bacterial in-situ stabilization of As in subsurface has a potential to be practically applied.

Key word : arsenic, indigenous bacteria, sediment, geomicrobiology

1. 서론

지표로부터 산소의 확산이 차단된 심도, 즉 환원환경에서의 토양 및 퇴적물에서 나타나는 미생물에 의한 비소의 산화환원전위 변화 및 거동은 그간의 여러 연구결과를 통하여 다음과 같은 기제에 의하여 조절되는 것으로 알려져 있다:

- 1) 철환원 박테리아(iron-reducing bacteria)에 의한 토양/퇴적물에서의 철환원반응 촉진은 철산화물(Fe(III)O_x)의 용해를 유발하며 (reductive dissolution) 이에 따라 철산화물에 흡착되어 있던 비소가 용탈된다 (Lovley et al., 1991; Lovley, 1993).
- 2) 황환원 박테리아(sulfate-reducing bacteria)에 의해 형성된 황화수소에 의해 As(V)가 화학적으로 환원된다 (Spliethoff et al., 1995).
- 3) As(V)를 최종 전자수용체로 사용, 환원시키며 성장에 필요한 에너지를 얻는 비소환원 박테리아(arsenate-reducing bacteria)에 의하여 직접 As(III)로 환원된다 (이화적 환원반응 (dissimilatory reduction); Newman et al., 1998). 현재까지 유산염 (lactate), 초산염 (acetate) 또는 수소 등을 전자공여체로 하여 성장하는 비소환원 박테리아는 총 17 종이 분리되었다 (Oremland and Stolz, 2003).
- 4) 에너지 생성과 관련없이 단지 비소의 독성을 제거하기 위한 해독작용(detoxification)을 통하여 As(V)를 As(III)로 환원시키기도 한다 (Ji and Silver, 1995).

이 연구의 목적은 혐기성 조건에서 비소로 오염된 퇴적물 내 토착 박테리아의 활동도를

증진시켰을 경우 비소의 지구화학적 거동에 미치는 영향을 조사하는 것이며, 이를 통해 비소 오염 퇴적물을 지구미생물학적으로 처리할 경우 필요한 기초 정보를 제공하려는 것이다.

2. 연구방법

약 25 mg/kg의 비소로 오염된 경북 영덕 화천 폐금광산 및 약 340 mg/kg의 비소로 오염된 전남 보성 명봉 폐금광산 주변의 퇴적물을 채취한 후, 퇴적물 내 비소의 존재형태를 파악하기 위하여 연속추출법을 수행하였다. 탄소원을 투입하여 퇴적물 내 토착 박테리아의 활성을 증진시키는 실험은 다음과 같이 수행되었다. 젖은 상태의 퇴적물과 0.1 M (NH₄)₂HPO₄ pH 5 완충용액을 1:2의 비율로 혼합한 후 30분간 교반하여 이 중 상등액 5 mL을 접종물로 택하였다. 퇴적물은 건조한 후 균질화하여 9 g을 취해 각 실험용액 300 mL에 넣고, 미생물로 접종한 후 150 rpm으로 교반하며 약 15일간 반응시켰다. 이 때 실험용액은 각각 증류수 및 초산염(acetate), 유산염(lactate), 포도당(glucose) 5 mM을 사용하였고 초기 pH는 모두 7.0으로 조정하였다. 비교시료로서 퇴적물-용액 혼합액을 autoclave를 이용하여 멸균한 후 동일 조건에서 실험하여 결과를 비교하였다. 실험은 N₂ 또는 CO₂-H₂ 혐기성 조건에서 수행하였다. 일정 기간별로 시료를 채취하여 pH, 총 비소농도, As(III) 농도, Fe²⁺ 농도, 음이온(Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) 농도를 각각 정량하였다. As(III)는 시료 채취 후 즉시 음이온교환 카트리지(LC-SAX SPE, Supelco)를 통과시켜 분리하였다. 비소 농도는 hydride generating-AAS(HG-AAS; Perkin Elmer 5100), 음이온은 IC로 각각 분석하였다. 광도는 UV-vis spectrometer로 600 nm 파장에서, Fe²⁺는 ferrozine 용액을 사용하여 562 nm 파장에서 각각 측정하였다.

3. 결과 및 토의

화천광산 퇴적물에 대하여 반응 기간 동안 혐기성 조건에서 용출된 비소의 함량 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 초산염과 포도당을 탄소원으로 공급받은 미생물의 경우, 초산염은 4일, 포도당은 6일 후부터 각각 비소가 용출되었으며 이는 미생물을 접종하지 않은 비교시료에 비해 매우 높은 용출속도였다. 총 비소 용출량은 초산염의 경우 511 µg/L, 포도당의 경우 358 µg/L가 각각 용출되어 미생물을 접종하지 않은 비교시료(초산염 213 µg/L; 포도당 90 µg/L)에 비해 약 2~4배 정도 높은 용출량을 나타내었다. 연속추출법 실험 결과, 퇴적물 내 비소는 대부분 결정질 철산화물 내에 존재하고 있었으므로, 관찰된 비소 용출은 혐기성 조건에서 철산화물의 미생물학적 환원성 용해에 의해 비롯된 것으로 추측된다.

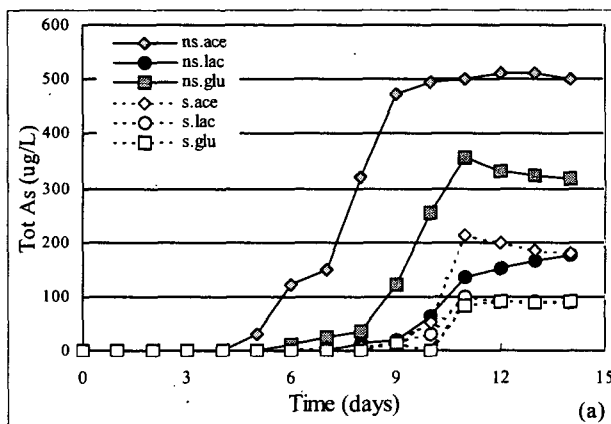


Fig. 1. Concentrations of total As extracted from Hwachon sediment under anaerobic condition. ace: acetate, lac: lactate, glu: glucose; s: sterile, ns: nonsterile.

이러한 결과는 탄소원으로 작용할 수 있는 유기물질이 유입되었을 경우 미생물에 의해 혐기성 퇴적물로부터 많은 비소가 용출될 수 있음을 나타내는 것이며, 독성 유기물질과 비소로 동시에 오염된 지역에 대해 토착 미생물의 활성을 향상시켜 유기물질을 처리할 경우, 비소의 용출이 가속될 가능성이 있음을 의미한다. 한편 용출된 비소의 존재 형태(As(III) 및 As(V))를 조사한 결과, 유산염과 포도당을 공급한 경우 총 용출 비소 중 As(III)의 비율이 높게 나타나 독성과 이동도의 증가가 예상되었다. 반면 총 용출 비소의 함량이 높은 초산염의 경우는 용출된 비소의 대부분이 As(V) 형태로 존재하는 특징을 보였다.

명봉광산의 경우 용출된 총 비소 함량을 시간에 따라 측정한 결과, 모든 멸균한 시료와 멸균하지 않은 증류수, 초산염, 유산염 투입 시료의 경우 큰 차이를 보이지 않은 반면, 포도당을 첨가한 멸균하지 않은 시료의 경우, 약 6일 경과 시점부터 총 비소 용출량의 함량이 급격하게 감소하는 것이 관찰되었다 (Fig. 2).

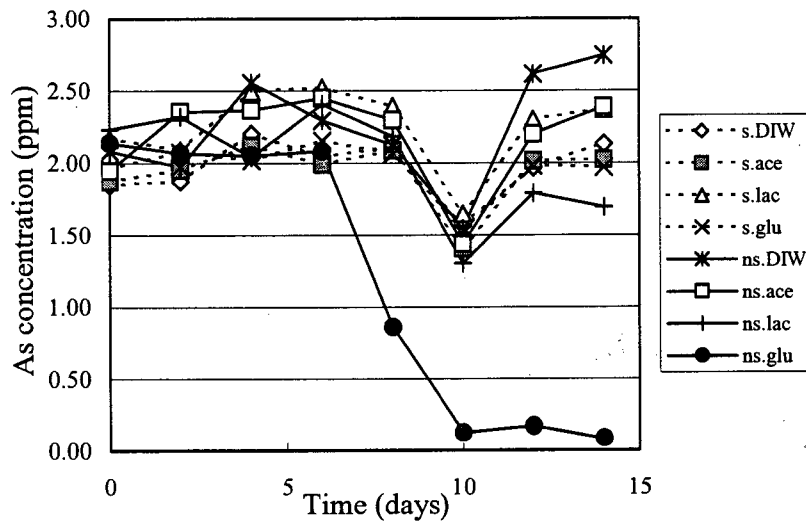


Fig. 2 Concentrations of total As extracted from Myoungbong sediment under anaerobic condition. DIW: deionized water, ace: acetate, lac: lactate, glu: glucose; s: sterile, ns: nonsterile.

화천광산에서와 마찬가지로 명봉광산에서도 실험 시작 2일 경과 후부터 Fe^{2+} 함량이 점진적으로 증가하였으며 이는 토착 박테리아가 $Fe(III)$ 을 환원시킨 결과인 것으로 판단된다. 명봉광산의 퇴적물 내에서 대부분의 비소는 철과 결합하거나(40%) 또는 잔류상으로(47%) 존재하는 것으로 나타났으므로 $Fe(III)$ 의 환원성 용해는 비소의 이동도를 증가시킬 수 있으나, 명봉 퇴적물에서는 그러한 현상은 나타나지 않았다. 한편 음이온 분석 결과, 시간이 경과함에 따라 SO_4^{2-} 의 함량이 감소하는 것으로 미루어 용액 중에서 비소를 제거한 주된 원인은 박테리아에 의한 SO_4^{2-} 의 환원인 것으로 짐작된다. 용액 중 SO_4^{2-} 는 미생물에 의한 환원 후 반응성이 강한 S^{2-} 를 형성함으로써 비소와 결합, 침전물을 형성하는 것으로 보고된 바 있다 (Newman et al., 1997a; 1997b).

화천광산 및 명봉광산의 퇴적물을 대상으로 토착 박테리아의 활동도를 증가시킨 결과 상이한 결과가 나타났다. 즉 화천광산의 경우 미생물의 활동에 의해 퇴적물 내 고체상으로 존재하는 비소의 용출량이 크게 증가함으로써 하부 수계의 비소오염 위험성을 높인 반면, 명봉광산 퇴적물의 경우 미생물학적 황환원을 통해 용출 비소가 황화물을 형성하며 침전함으로써 비소의 이동도

가 대폭 낮아지는 결과를 보였다. 이러한 차이점의 미생물학적 및 광물학적·지구화학적 원인에 관해서는 추가적인 연구가 필요하다.

한편 명봉광산에서 나타난 결과를 통해, 비소로 오염된 심부 퇴적물 또는 대수층에 존재하는 토착 미생물에 의해 비소를 원위치에서 고착화시킴으로서 그 이동도를 저감하는 기술의 개발이 가능함을 알 수 있었다. 이 경우, 적당한 탄소원을 주입함으로써 미생물의 활동도를 향상시키는 것이 효과적인 것으로 나타났으며 어떠한 탄소원이 효율적인지는 각 오염부지별로 사전에 지구화학적·미생물학적 조사가 선행되어야 할 것이다.

3. 사 사

이 연구는 한국환경기술진흥원(과제번호 20050000000000-S0-0-004-0-0-2005)의 지원으로 수행되었다.

4. 참고문헌

- Ji, G. and Silver, S. (1995) Bacterial resistance mechanisms for heavy metals of environmental concern. *J. Ind. Microbiol.* **14**, 61-75.
- Lovley, D.R. (1993) Dissimilatory metal reduction. *Annu. Rev. Microbiol.* **47**, 263-290.
- Lovley, D.R., Phillips, E.J., and Lonergan, D.J. (1991) Enzymatic versus nonenzymatic mechanisms for Fe(III) reduction in aquatic sediments. *Environ. Sci. Technol.* **25**, 1062-1067.
- Newman, D.K., Kennedy, E.K., Coates, J.D., Ahmann, D., Ellis, D.J., Lovley, D.R., and Morel, F.M.M. (1997a) Dissimilatory arsenate and sulfate reduction in *Desulfotomaculum auripigmentum* sp. nov. *Arch. Microbiol.* **168**, 380-388.
- Newman, D.K., Beveridge, T.J., and Morel, F.M.M. (1997b) Precipitation of arsenic trisulfide by *Desulfotomaculum auripigmentum*. *Appl. Environ. Microbiol.* **63**, 2022-2028.
- Newman, D.K., Ahmann, D., and Morel, F.M.M. (1998) A brief review of microbial arsenate respiration. *Geomicrobiol. J.* **15**, 255-268.
- Oremland, R.S. and Stolz, J.F. (2003) The ecology of arsenic. *Science* **300**, 939-944.
- Splithoff, H., Mason, R.P., and Hemond, H.F. (1995) Interannual variability in the speciation and mobility of arsenic in a dimictic lake. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 2157-2161.