

철환원 박테리아를 이용한 비소오염 토양의 처리

이상우^{1)*} · 이종운²⁾ · 김광렬¹⁾ · 고일원³⁾ · 김경웅³⁾

1. 서 론

자연계에서 비소는 응황 (AsS), 계관석 (AsS), 황비철석 (FeAsS) 등의 황화광물형태와 그 밖에 산화물·비소화물 등의 광물등을 포함해 대략 200종이 존재하는 것으로 알려져 있다 (Bhumbla and Keefer, 1994). 과거 비소의 주된 환경적 노출요인은 주로 풍화나 화산활동 등의 자연적 현상이었으나, 산업의 급격한 발전에 따라 슬러지 매립, 광산활동, 농업활동 중의 제초제 사용 등에 의하여 생태계로의 비소 유입이 급격하게 증가하고 있다 (Diaz - Barriga *et al.*, 1993). 우리나라의 경우 1900년도 초기 활발한 채광산업으로 비소와 유해 중금속을 함유한 많은 양의 폐석과 광미가 발생하였으나 적절한 처리가 이루어지지 않아 폐광이후 다량의 폐석과 광미에 함유되어 있는 비소와 중금속이 유출됨에 따라 광산주변의 토양 및 지하수가 오염되고 농작물과 가축 그리고 지역 주민에 대한 피해가 발생되고 있어 이에 대한 처리가 시급한 실정이다.

오염토양의 처리방법은 토양굴착, 고정화 및 안정화, 세척액을 이용한 용출 등의 물리·화학적 방법이 주로 이용되나 최근 들어 산화환원전위를 변화를 통한 금속의 중변화 (metal transformation), 황, 인산염, 탄산염등과의 결합에 의한 광물화 (biomineralization) 등에 대한 연구가 진행되어지고 있다. 미생물에 의한 비소의 거동의 변화는 1) 철환원 박테리아에 의한 철산화물의 용해를 통한 비소의 이동도 증가, 2) 황환원 박테리아에 의한 비소의 환원, 3) 비소 환원박테리아에 의한 비소의 환원, 4) 미생물 해독작용 (detoxification)에 의한 비소의 환원등이 있으며, 이러한 기작을 이용하여 비소의 이동도, 독성등의 변화를 통하여 미생물을 이용한 비소처리의 방법으로 이용되어질 수 있을 것이다. 따라서 본 연구에서는 비소오염 토양에 대하여 생물학적 처리의 가능성을 확인하기 위하여 광산주변 오염 광미, 토적물 및 토양에 대하여 철환원 박테리아를 이용한 비소제거의 가능성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 철환원 박테리아 (*S. putrefaciens* CN32)에 의한 비소오염 토양의 처리 가능성을 조사하기 위하여 비소를 함유한 철산화물을 합성하여 실험에 이용하였으며 현장토양에 대한 철환원 박테리아를 이용한 비소의 처리를 평가하기 위하여 전남 보성의 명봉광산 광미, 퇴적물 및 토양을 채취하여 시료로 사용하여 실험을 수행하였다.

먼저, 철환원 박테리아에 의한 철산화물의 효과적인 용해 조건을 도출하기 위하여 전자수용체의 존재형태(비결정질 철산화물, 결정질 철산화물), humic substance의 존재 유무, 전자공여체의 종류에 따른 철산화물의 용해 실험을 수행하였다. 철환원 박테리아에 의한 철산화물의 용해 특성 조사 실험은 Na_2ClO_4 (50 mM), CaCl_2 (0.68 mM), KCl (1.34 mM), NH_4Cl (28 mM), MgSO_4 (1 mM) and PIPES buffer (10 mM)를 이용하여 배양액(200 ml, pH 6.8)을

주요어 : 철환원 박테리아, 비소, 광미

1) 충북대학교 환경공학과(lswenv@hanmail.net)

2) 전남대학교 건설지구환경공학부 지구시스템공학과(jongun@chonnam.ac.kr)

3) 광주과학기술원 환경공학과(kwkim@gist.ac.kr)

제조하여 serum bottle (500ml)에 제조된 medium solution (200ml)을 넣은 후 철환원 박테리아 (*S. putrefaciens* CN32)를 접종하였으며 실험에 따라 다양한 종류의 전자공여체 (철산화물), 전자수용체 (carbon source), humic substance를 공급하였다. 각각의 실험은 접종후 주기적으로 bottle내의 상등액 4ml를 채취하여 pH, Eh, Fe(II)을 측정하였으며 Fe(II)의 경우 ferrozine 비색법을 이용하여 염색한 후 UV-vis를 이용하여 측정하였다.

철환원 박테리아 (*S. putrefaciens* CN32)에 의한 비소오염 토양의 처리의 가능성 평가를 위한 실험은 명봉광산 광미, 퇴적물 및 토양을 이용하여 철산화물의 용출실험에서 도출된 조건에서 수행하였으며 시료내 비소오염 저감 정도를 조사하기 위하여 왕수를 사용하여 토양내 존재하는 비소의 총 함량 변화를 조사하였으며, 음이온연속추출 분석법을 이용하여 시료중 존재하는 비소의 존재형태를 확인하여 보았다.

3. 결과 및 토의

3.1. 철산화물의 용해 특성 조사

철환원 박테리아의 영향에 의한 철산화물의 환원특성을 평가를 위하여 전자공여체 (비결정질, 결정질 철산화물), humic substance의 존재 유무, 전자수용체 (acetate, lactate, glucos)와 같은 조건을 변화시켜 실험을 수행하였다. 전자수용체로 결정형태 (비결정질, 결정질 철산화물)에 의한 실험을 수행한 결과, 비결정성 철산화물 (1.6 mg/L)이 결정질 철산화물 (0.7 mg/L)에 비하여 철환원 박테리아에 의하여 쉽게 전자수용체로 이용되어지는 것으로 나타났다. AQDS (2,6-anthrahydroquinone disulphonate)를 첨가한 철환원 박테리아에 의한 비용해성 철 (비결정질, 결정질 철산화물)의 환원영향에 대한 실험 결과, 비결정질 철산화물 (6.3 mg/L)과 결정질 철산화물 (6.8 mg/L)로 AQDS를 첨가하자 많은 경우와 비교할 경우 각각 약 4배와 10배 증가하는 것으로 나타났으며 이는 철환원 박테리아에 의한 철환원 대사에서 중간 매개체로 AQDS가 작용하여 철환원 박테리아에 의한 이용이 어려운 비용해성 철산화물의 환원 환원작용을 돕는 것으로 판단되어진다. 또한 전자 공여체인 탄소원의 종류에 따른 철환원 특성실험결과, lactate를 전자 공여체로 사용한 경우 결정질 철산화물을 보다 효과적으로 환원 시키며 acetate를 전자 공여체로 사용한 경우 비결정질 철산화물을 보다 효과적으로 환원 시키는 것으로 나타났다.

3.2. 철환원 박테리아에 의한 토양내 비소오염도 저감

철환원 박테리아 (*S. putrefaciens* CN32)를 이용한 철산화물의 용해기작에 의한 광미, 퇴적물 및 토양내 비소오염도 저감에 대한 실험을 수행하였다 (Fig. 1a, b). Fig. 1a에 보여진 바와 같이, 광미, 퇴적물 및 토양에 존재하는 철산화물이 철환원 박테리아의 용해기작에 의하여 각각 약 7718, 2922, 그리고 5513 mg/L의 Fe(II)가 용출되어지는 것으로 나타났다. 이는 철환원 박테리아에 의한 광미, 퇴적물 및 토양내 존재하는 철산화물이 전자수용체로 이용되어짐을 알 수 있다. 이때 철환원 박테리아의 철산화물의 환원에 따른 비소 용출 특성을 조사한 결과 (Fig. 1b), 철산화물과 결합된 형태로 존재하는 비소가 각각 1507, 101, 105 mg/L 용출되어지는 것으로 나타나 철산화물의 용해에 따른 토양내 비소의 제거가 이루어짐을 확인할 수 있었다.

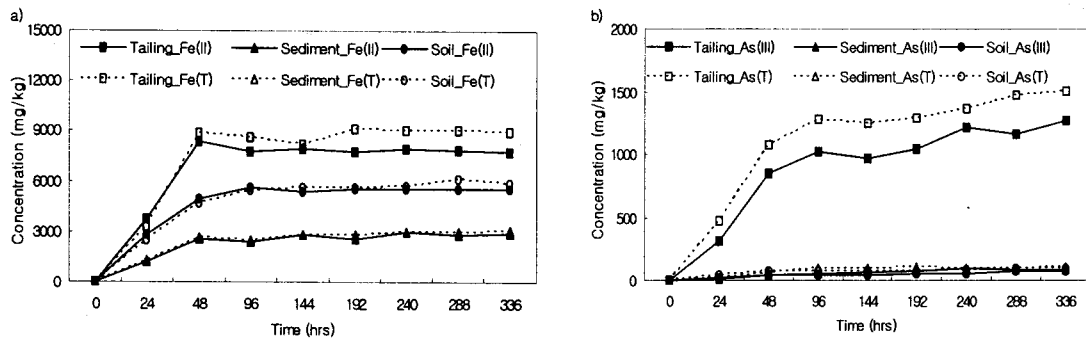


Figure 1. Variation of reduced iron and released arsenic concentration as a function of time in experiment using *S. putrefaciens* CN32 a) tailing, b) sediment, and c) paddy soil

철환원 박테리아의 철환원 기작을 통한 비소의 존재형태에 따른 농도변화와 오염도 저감 정도를 알아보기 위하여 음이온연속추출 분석법과 왕수법을 이용하여 광미, 퇴적물 및 토양내 비소의 농도 변화를 조사하였다. Table. 1에 보여진 바와 같이 음이온연속추출법을 통하여 광미, 퇴적물 및 토양내 존재하는 비소중 비결정질 형태와 결정질형태로 존재하는 비소가 주로 제거되어짐을 확인할 수 있었으며 철환원 박테리아에 의한 용해 기작에 의한 비소 오염도 저감정도를 조사한 결과 광미, 퇴적물 그리고 토양에 대하여 각각 88.7%, 40.7%, 70.2%의 비소가 저감되어진 것으로 나타났다. 이상의 결과로부터 철과 결합된 형태로 존재하는 비소는 철환원 박테리아에 의한 철의 용해시 비소의 용출이 동반 되어질 수 있으며 따라서 철환원 박테리아를 토양내 철산화물의 용해기작은 비소 오염도양의 처리를 위하여 적용되어질 수 있을 것으로 판단되어진다.

Table. 1. Variation of Arsenic occurrence and total concentration before and after iron dissolution test

| | | step1 | step2 | step3 | step4 | step5 | total (왕수) |
|------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|------------|
| Tailing | before | 3 | 158 | 1555 | 226 | 10 | 1990 |
| | after | 9 | 29 | 115 | 62 | 8 | 225 |
| Sediment | before | 6 | 21 | 81 | 86 | 242 | 477 |
| | after | 17 | 23 | 33 | 39 | 153 | 293 |
| paddy soil | before | 0 | 19 | 94 | 41 | 13 | 178 |
| | after | 2 | 4 | 8 | 21 | 13 | 53 |

* step 1: non-specifically sorbed phases, step 2: specifically -sorbed phases, step, 3: amorphous and poorly-crystalline hydrous oxides of Fe and Al phases, step 4: well-crystallized hydrous oxides of Fe and Al phases and step 5: residual phases

참고문헌

Bhumbla, D.K. and Keefer, R.F. (1994) Arsenic mobilization and bioavailability in soils. In: J.O. Nriagu (Ed.), Arsenic in the environment. Wiley, New York, pp. 51-82.
 Diaz-Barriga, F., Santos, M.A., Mejia, J., Batres, L., and Yanez, L., 1993, "Arsenic and cadmium exposure in children living near a smelter complex in San Luis Potosi, Mexico", *Environ. Res.*, Vol. 62, pp. 242-250.