

## 유기물분해에 따른 유류·중금속 복합오염토양내 비소화학종 변화의 기초연구

이상훈\* · 천찬란 · 심지애

가톨릭대학교 생명공학부 환경공학전공

### Preliminary Study on Arsenic Speciation Changes Induced by Biodegradation of Organic Pollutants in the Soil Contaminated with Mixed Wastes

Sanghoon Lee\*, Challan Chun and Jiae Shim

Environmental Engineering, Division of Biotechnology, The Catholic University of Korea, Buchon 420-743, Korea

As industrial activities are growing, pollutants found in the contaminated land are getting diverse. Some contaminated areas are subject to mixed wastes containing both organic and inorganic wastes such as hydrocarbon and heavy metals. This study concerns with the influence of the degradation of organic pollutants on the coexisting heavy metals, especially for As. As mainly exists as two different oxidation state; As(III) and As(V) and the conversion between the two chemical forms may be induced by organic degradation in the soil contaminated by mixed wastes. We operated microcosm in an anaerobic chamber for 60 days, using sandy loam. The soils in the microcosm are artificially contaminated both by tetradecane and As, with different combination of As(III) and As(V); As(III):As(V) 1:1, As(III) only and As(V) only. Although not systematic, ratio of As(III)/As(Total) increase slightly at the later stage of experiment. Considering complicated geochemical reactions involving oxidation/reduction of organic materials, Mn/Fe oxides and As, the findings in the study seem to indicate the degradation of the organics is connected with the As speciation. That is to say, the As(V) can be reduced to As(III) either by direct or indirect influence induced by the organic degradation. Although Fe and Mn are good oxidising agent for the oxidation of As(III) to As(V), organic degradation may have suppressed reductive dissolution of the Fe and Mn oxides, causing the organic pollutants to retard the oxidation of As(III) to As(V) until the organic degradation ceases. The possible influence of organic degradation on the As speciation implies that the As in mixed wastes may be have elevated toxicity and mobility by partial conversion from As(V) to As(III).

**Key words** : arsenic speciation, bioremediation, mixed wastes, anaerobic condition, redox changes

최근 산업활동의 종류가 점차 복잡해지면서 오염물질의 종류도 많아지고 있으며 오염물질의 성상도 점차 복잡화하고 있다. 이런 경향은 과거 단일 물질에 의한 오염에서 점차 유기물과 중금속이 동시에 오염되는 것과 같은 혼합 오염형태가 증가하고 있는데서 인지된다. 본 연구는 유류와 중금속이 동시에 오염된 지역에서 유류분해에 따른 혐기성 환경전환이 비소의 농도와 화학종에 어떤 영향을 미치며 그 결과가 위해성과 정화작용에 어떤 영향을 미치는지를 확인하고자 하였다. 총적대수층에서 채취한 사질토양을 tetradecane으로 오염시킨 후 As(III)과 As(V)를 각각 1:1, As(III)로만 그리고 As(V)로만 등으로 혼합비율을 달리하여 오염시킨 후 마이크로코즘을 제작하여 혐기성 반응기안에 방치, 60일간 운전하였다. 매 10일마다 마이크로코즘을 개방하여 유기물, As(III) 및 As(V)의 농도 그리고 Fe, Mn의 농도변화를 측정하였다. 전체 As 농도에 대한 As(III)의 비율, As(III) 자체의 농도 변화 그리고 유기물 분해경향 등을 바탕으로 유기물분해에 따라 As(III)의 증가에 영향을 미치는 것이 확인되었다. Fe, Mn의 환원에 따른 As의 산화와 유기물 분해에 따른 환원이 서로 상충할 수 있으며 실제 분해 단계에 따라 어느 한쪽의 작용이 우세해지는 것으로 판단된다. 즉, Fe, Mn의 환원은 유기물의 분해에 의해 억제되었으며 유기물 분해가 상당히 진행 된 이후 Fe, Mn의 혐기성 용출이 일어나는 것으로 생각된다. 본 연구 결과는 혼합오염지역의 경우 유기물분해는 비소종의 화학형태에 영향을 미칠 것으로 예상되며 만약 As(III)의 비율이 증가할 경우 비소종의 위해성은 증가하게 될 것으로 판단되며 점차 증가하고 있는 혼합오염물 지역에 대한 정량적 위해성 평가가 요구된다.

**주요어** : 비소화학종, 생물정화, 혼합오염물, 혐기성환경, 산화환원 전위변화

\*Corresponding author: slee@catholic.ac.kr

## 1. 서 론

비소는 유비철석을 비롯한 황화광물의 용해로 인한 자연기원과 인간활동에 의해 다양한 농도로 지각에 분포한다(Bhumbla and Keefer, 1994). 비소는 인체에 치명적인 독성을 야기할 수 있는 대표적 독성오염물질이며 특히 인간활동 영향을 받은 지역의 경우 자연 농도에 비하여 매우 높게 나타난다(Walsh and Keeny, 1975; Huang, 1994). 최근 산업활동 구조가 점차 복잡해지고 오염물질의 종류가 증가하며 그 성상도 복합화 되고 있다. 산업활동, 광산활동, 살충제, 비료 사용 등은 대표적인 인간활동 기원의 비소 오염원이며(Bhumbla and Keefer, 1994), 이러한 활동은 비소뿐 아니라 유기오염물을 동시에 방출할 가능성이 크다.

비소는 산화상태에 따라 무기형태의 경우 arsenate [As(V)], arsenite[As(III)], arsenic metal[As(0)] 등으로 존재하며 소량으로 메틸기나 다른 유기물과 결합한 형태로도 나타난다(Bhumbla and Keefer, 1994; Huang, 1994). 자연계에 나타나는 주요 비소종인 As(V)의 경우 망간산화물이나 철산화물 표면에 흡착, 공침전을 통하여 이동도가 제한되거나 수체에서 퇴적물로 침전, 제거되는 반면(Mok and Wai, 1994), 환원형태인 As(III)은 As(V)에 비하여 용해도와 이동도가 증가하여 자연계에서 상대적으로 훨씬 더 높은 독성을 가진다(Masscheleyn *et al.*, 1991; Mok and Wai, 1994; Manning and Martens, 1997; 이종운 등, 2001).

토양은 매우 불균질한 지질매체로서 토양내 공간 및 시간적 변화에 따라 산화/환원 전위 및 pH가 크게 변화하며 특히 미생물 활동은 토양환경에서 산화/환원 전위와 같은 무기환경변화와 이에 따른 비소농도 및 화학형태 결정에 중요한 역할을 한다(Newman *et al.*, 1997; Harrington *et al.*, 1998; 이종운과 전효택, 2000). 즉, 미생물은 유기물 또는 환원상태의 무기물을 전자공여체로 이용하여 에너지를 획득하거나 호흡을 통하여 최종 전자수용체인 무기물로 이동시키는 과정을 통하여 토양의 산화/환원전위를 변화시키며(Masscheleyn *et al.*, 1991; 이종운과 전효택, 2000; Chappelle, 2001; Hoefl *et al.*, 2002; McLean *et al.*, 2002) 이 과정은 직접, 간접적으로 비소의 형태와 농도에 영향을 미치는 것이다.

토양에서 일어나는 산화/환원 전위의 변화는 직접적으로 As(V)를 As(III)로 환원시키거나 토양내 대표적 흡착제인 철/망간산화물을 용출시켜 토양에 흡착되어

있던 비소를 방출, 지하수 오염을 증가시키는 간접적인 영향을 야기한다(Bowell, 1994; Klinchuch *et al.*, 1999; Chiu *et al.*, 2000). 즉, 철환원 박테리아의 작용에 의한 철산화물의 용출은 철산화물과 수반된 arsenate를 수계로 재방출하며(Lovley, 1993), 황산염 환원박테리아는 hydrogen sulfide를 생성하여 arsenate를 arsenite로 환원한다. 철과 황산염의 환원에 의한 간접적인 영향뿐 아니라 As(V)를 전자수용체로 사용하여 호흡하는 미생물도 보고 되었다(이종운 등, 2001).

본 연구의 목적은 유기물과 중금속이 동시에 오염된 혼합오염지역에서 유기오염물의 분해가 비소의 형태에 미치는 영향을 알아보고자 실시되었다. 미생물은 지구환경에서 일어나는 각종 물리·화학적 반응의 촉매역할을 하는 중요한 매개체이다(McClean *et al.*, 2002). 본 연구는 지표환경에서 발생하는 각종 반응, 특히 산화/환원 전위에 미치는 미생물의 각종 작용과 조정역할을 알아보기 위한 기초연구로 마이크로코즘(micro-cosm)을 이용하여 실내에서 시행되었다. 국내의 경우 지구미생물 분야의 연구는 초기 단계로서 미생물의 지구화학적 연구 응용가능성과 실제 적용가능성을 연구한 논문이 최근 발표된 바 있다(이종운과 전효택, 2000; 이종운 등, 2001).

대상을 혼합오염지역으로 한 것은 국내 많은 토양오염지역이 유류와 중금속이 동시에 오염되어 있거나 그럴 가능성이 크기 때문이다. 국내의 경우 단일 오염물질에 대한 국부적 연구에 치중하는 상황이나 구미 선진국과 유사한 우리 산업구조 유형으로 보아 복합오염물에 의한 오염사례는 점차 현안으로 대두될 것으로 예상되며 따라서 이에 대한 복합적이고 포괄적인 정화기법 개발을 위한 기초연구를 수립하기 위한 것이다. 또한 본 연구는 최근 점차 많은 국내연구자들에 의해 시도되는(김명진 등, 2001) As(III) 및 As(V)의 분리추출 및 정량 분석방법에 대한 검증과정도 시도하고자 한다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 시료채취 및 인공오염

본 연구에서는 낙동강 주변 사질 대수층 토양을 사용하였다. 토양시료 채취위치는 경상남도 창원군 남지읍 지역이며 스테인리스 삽을 이용하여 2m 깊이에서 약 80 kg 정도를 채취하였다. 채취된 토양시료는 실험실로 옮겨 자연건조를 거친 후 2mm 체로 걸러내었다.

건조된 토양시료는 마이크로코즘에 필요한 양만큼

준비한 후 돌로 나누어 한부분은 autoclave를 이용하여 멸균한 후 비휘발성 지방족탄화수소인 tetradecane (Acros Chemical)을 이용하여 토양내 최종 농도가 10,000 ppm이 되도록 오염시켰다. 인공 오염과정에서 아세톤을 전달용매로 사용하였으며 오염 후 토양시료를 교반시켜 시료 전체가 균질해지도록 하였다. 오염을 시킨 토양시료는 실내에서 24시간 방치하면서 토양 중의 아세톤을 제거하였다.

## 2.2. 마이크로코즘 제작 및 운전

Tetradecane으로 오염시킨 토양 8 g을 40 ml 갈색 병에 넣고 비소용액을 첨가하여 비소농도를 조정하였다. 이 때 야외에서 일어나는 토양오염과정을 모사하기 위하여 피펫을 이용하여 병 입구에서 토양시료 상부에 비소용액을 주입하였다. 첨가된 비소함유 용액의 양은 미생물에 의한 유기물 분해 최적 수분함량인 25%(v/w)가 되도록 하였으며(김선영, 2000) 세 가지 조합으로 농도를 구성하였다. (1) As(III) 3  $\mu$ M과 As(V) 3  $\mu$ M 혼합용액, (2) As(III) 6  $\mu$ M, (3) As(V) 6  $\mu$ M. 세 조합별로 각 6개에 대해 중복시료를 포함, 총 36개의 마이크로코즘을 제작하였으며 시료병은 테프론 테잎과 뚜껑을 이용, 완전히 밀봉한 후 질소로 충전된 혐기성 반응기내에 상온에 방치하였다. 각 농도조합에서 매 10일마다 병을 수거, 토양시료를 채취하였으며 총 60일간 가동하였다. 한편 유기오염물 분해에 의한 영향정도를 비교하기 위하여 일부 시료의 경우 유기물 없이 비소로만 오염시킨 마이크로코즘을 같은 방법으로 동시에 운영하였다.

## 2.3. 분석방법

### 2.3.1. 토양분석

실험에 사용한 토양의 광물학적 특성을 알기 위하여 단색분광기를 장착한 XRD(Siemens, D5005)를 이용, 광물분석을 실시하였다. 운전조건은 Ni-filtered Cu- $\alpha$ 를 이용, 3°~60° 2 $\theta$ 범위를 회전선 간격 0.02°, 주사속도 2°/분으로 조정하였다.

토양의 유기탄소의 함량은 elemental analyzer(Carlo Erba 1108)를 이용하여 분석하였다. 토양 pH는 토양시료 10 g에 CaCl<sub>2</sub> 용액 20 ml를 섞어 10분간 교반 후 pH meter(Orion 710A)로 측정하였다(Thomas, 1996). 양이온교환능(CEC)은 acetate-ammonium method를 이용하였다.

### 2.3.2. 유기오염물(tetradecane) 농도분석

설정된 반응시간이 지난 마이크로코즘은 교반기에서

꺼낸 후 산소와의 접촉을 통한 비소의 화학종 변화를 최소화하기 위하여 영하 60°C에서 급속냉각 후 동결건조기를 이용하여 건조시켰다. 이 방법은 본 연구에서 처음으로 적용되었다. 건조한 토양을 균질하게 섞은 후 이 중 0.5 g을 분리하여 methanol 5 ml를 유리병에 넣어 유기물을 추출하였다. 추출된 유기오염물의 농도는 FID(flame induced detector)가 장착된 gas chromatography(HP 6890)를 이용하여 측정하였으며 이때 운전조건은 injector 250°C, oven 120°C, detector 온도 280°C이었으며 사용된 컬럼은 capillary column (Hp-5)이었다.

### 2.3.3. 비소종 분석

비소종 As(III)과 As(V)의 분리를 위해 Wilkie and Hering(1998)이 제시한 음이온 교환 방법을 변형하여 사용하였다. 이 방법은 다른 연구자들에 의해서도 시도된 바 있다(Chiu and Hering, 2000). 동결 건조 후 토양에 흡착된 비소는 0.1 M 아스코빅산을 이용하여 추출하였다. 즉 동결건조 후 균질하게 혼합된 5 g의 토양과 0.1 M 아스코빅산 50 ml를 원추형 원심분리용기에 넣어 손으로 흔들어서 섞은 후 0.1 N HCl과 0.1 N NaOH를 이용하여 용액의 pH를 3.5로 조절하였다(Wilkie and Hering, 1998). 토양에서 비소가 추출된 후 0.45  $\mu$ m syringe filter를 통과시켜 용액만 추출하였다.

우선 염화물 형태인 음이온 교환수지(anion exchange resin, Dowex 1x8-100 chloride form, Sigma)를 아세트산 형태로 바꾸었다. 이 과정은 1 M NaOH로 3번 씻은 후 증류수로 행군 후 다시 1 M 아세트산으로 4번 씻은 후 증류수로 행구어 이루어졌으며, acetate로 치환된 수지를 Poly Prep columns(50-100 mesh, Bio-Rad)에 충전하여 만들었다. 만들어진 분리용 컬럼에 토양추출액을 통과시키면 pH 3.5에서 As(III)은 완전 protonated 한 형태인 H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> (pK<sub>a1</sub>=9.2) 형태로 바뀌어 컬럼을 통과하나 As(V)는 일부만 deprotonated된 H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>(pK<sub>a1</sub>=2.2, pK<sub>a2</sub>=7.0) 형태로 바뀌어 컬럼내에 흡착, 제거된다(Chiu and Hering, 2000). 따라서 아스코빅산 추출 용액에서 비소농도 측정결과와 컬럼을 통과 후 용액에서의 비소농도를 측정한 후 그 차이를 이용하여 As(III)과 As(V)의 농도를 측정하였다. 이때 음이온 교환컬럼은 한 용액에 한 번씩만 사용하였다.

추출한 용액에서의 비소농도 측정은 hydride vapour generation system이 장착된 원자흡광분석기(Shi-madzu, AA-6601)를 이용하였으며 이때 arsenic hydride의 생성 조건은 3 N HCl과 1.3%/0.5% NaBH<sub>3</sub>/NaOH이었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 토양특성

본 실험에 사용한 토양의 화학적 특성은 Table 1에 나타내었다. 여기서 CEC값은 무작위로 추출한 12개 subsample 분석의 평균값이다. 토양 pH는 약산을 나타내며 CEC는 대체적으로 낮은 편이다. 이는 주로 석영, 장석 등으로 이루어진 광물학적 구성에 의한 것으로 생각된다(Fig. 1). 실험에 사용한 낙동강 사질대수층 토양은 실트질이 많이 함유된 사질양토(sandy loam)에 속하며 석영과 장석류가 주구성 물질로 나타난다. 점토광물로는 녹니석이 매우 미약하게 나타난다.

Table 1. Chemical properties of the soil used in the study.

Preperities	Values
pH	6.10-6.34
CEC (meq/100 g)	9.4
Total Organic Cacion (%)	7.34±0.06

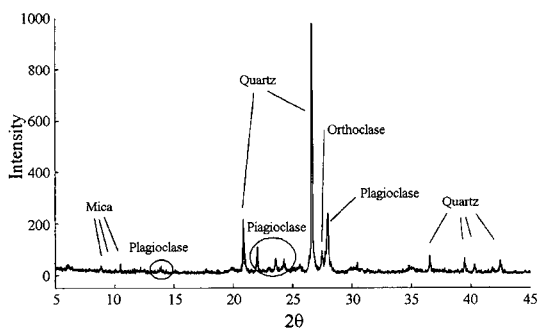


Fig. 1. XRD pattern of the soils used in the study.

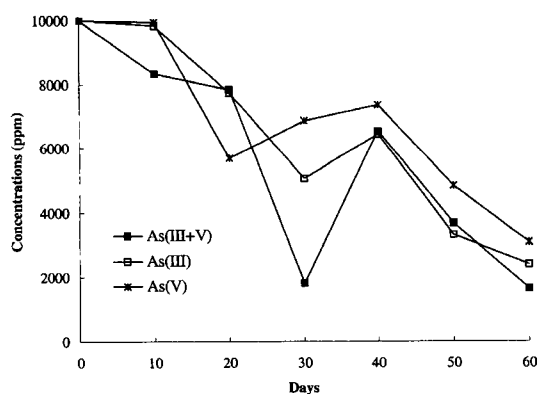


Fig. 2. Degradation of tetradecane in various soil microcosm for 60 days.

#### 3.2. 유기물 분해

시간 경과에 따른 유기물의 분해곡선을 Fig. 2에 나타내었다. 유기물의 농도는 시간이 경과함에 따라 지속적으로 감소하여 60일 경과 후에는 그 농도가 최초 10,000 ppm에서 농도조합에 따라 1,655~3,065 ppm으로 감소한다. 이 때 최종농도는 As(V)만 있는 시료 > As(III)만 있는 시료 > As(III)과 As(V)가 같이 있는 시료의 순으로 낮아졌다. 이 같이 비소 조합에 따라 분해 속도가 차이가 나는 것은 비소의 산화 상태와 유기물의 분해정도가 상관관계가 있을 것으로 추정된다.

#### 3.3. 비소농도변화

토양에서의 비소종별 농도변화 경향을 Fig. 3에 나타내었다. 흡착비소농도는 As(III), As(V) 모두 최초

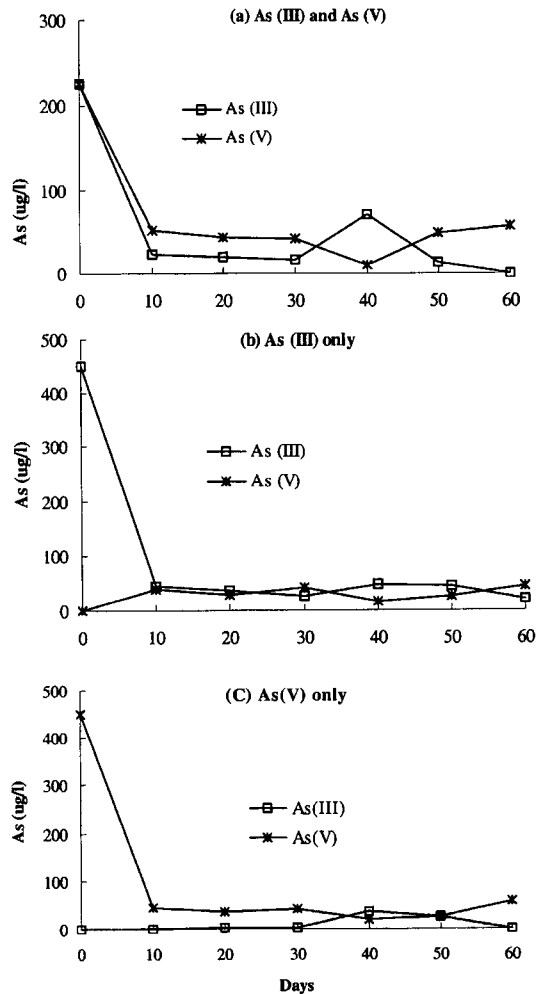


Fig. 3. Concentration changes of As(III) and As(V) with time in different As(III) and As(V) mixtures.

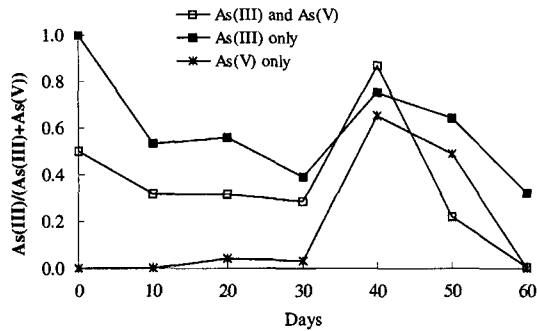


Fig. 4. Changes of As(III)/As(T) with time in the soil microcosm.

10일 경과 후 모든 시료에서 공통적으로 50 µg/l 이하로 급격히 떨어진다. 이렇게 비소의 농도가 급격히 떨어지는 이유는 본 실험에서 채택한 비소 추출방법이 manganite를 환원 용출함으로써 흡착되었던 비소를 대상으로 한 것과 관계가 있을 것으로 판단된다(Chiu and Hering, 2000). 즉 용존상태로 주입한 비소의 경우 광물 표면 흡착이 매우 빠른 속도로 일어나며(1시간 이내) 철/망간/알루미늄 산화물에의 흡착, 유기물질의 함량 등과 같은 요인에 의하여 물에 용해되는 정도가 크게 달라질 수 있다(Bowell *et al.*, 1994). 이 때 monom-thylarsenate(MMA)나 dimethylarsinate(DMA)과 같은 유기비소 화합물 형성 등이 가능할 것이다. As(III)과 As(V)로 혼합오염시킨 시료의 경우 30일까지 As(III)의 농도가 As(V)보다 낮으며 30일 이후 점차 증가하여 As(V)의 농도를 초과하다가 다시 감소하여 As(V)의 농도보다 낮아진다. As(III)오염만 시킨 시료의 경우도 이와 유사한 변화 경향을 나타내 30일 이후 40일까지 증가하다가 다시 감소한다. As(V)오염만 시킨 시료의 경우 30일이 경과할 때까지 As(III)의 농도가 거의 0에 가깝다가 그 이후 농도가 점차 증가하여 As(V)와 유사하거나 높은 농도를 보인다. 이 경우 역시 60일 경과 시료는 As(III)의 농도가 다시 감소한다.

이러한 농도 변화경향은 유기물이 분해 되면서 As(V)가 점차 As(III)로 전환되는 과정을 반영하는 것으로 생각된다. 이를 다시 As(T) (총 비소)에 대한 As(III)의 비율인 As(III)/(As(III)+As(V))의 변화 양상을 보면 40일 경과 후 모든 용액에서 As(III)의 비율이 증가한 양상이 관찰된다(Fig. 4). 그러나 그 이후 As(III)의 농도는 급격히 감소하여 As(III)오염만 시킨 시료를 제외하고는 거의 0에 가까워진다. 40일 경과 후 As(III)의 비율이 증가하고 그 이후 급격히 감소하는 것에 대한 기작으로 가능한 추측은, (1) 초

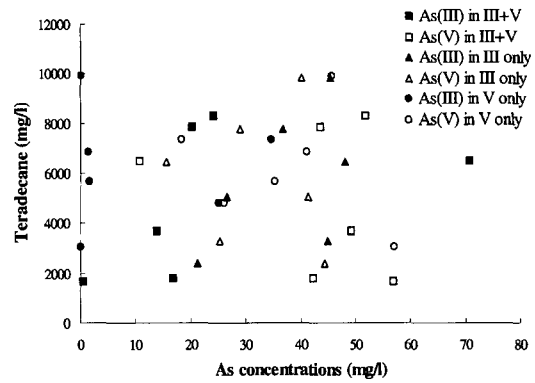


Fig. 5. Relationships between As and tetradecane concentrations during the experiment in different mixtures.

기 마이크로코즘을 질소로 purging하지 않아 그 때 인입된 산소가 소모되면서 환원반응을 지연시켰을 가능성과 (2) 토양내 망간에 의해 비소가 산화되었을 가능성(Oscarson *et al.*, 1983) 등이 있다. 혐기성 상태로 유지되는 마이크로코즘 운전중 유기물이 분해되면서 비소의 환원뿐 아니라 망간 산화물의 환원용출도 야기한다(Stone and Morgan, 1984). 이 때 용출된 망간은 역시 전자수용체로 작용하여 As(III)을 As(V)로 산화시킬 수 있을 것이다. 이러한 일련의 과정들은 40일 이후 전체비소농도의 감소와 As(III)농도의 감소 등에 관한 가능성 있는 설명들의 하나가 될 수 있으나 상세한 기작은 pH, Eh 등의 지구화학적 조정 인자들과 함께 고려되어야 할 것이다. 또한 비소의 산화, 환원은 유기물 분해과정에만 단순히 반응하는 것이 아니라 비소의 형태변환에 영향을 줄 수 있는 여러 가지 반응을 동시에 고려해야 하는 매우 복잡한 과정임을 알 수 있으며 이러한 영향 요소들을 제거한 후 단일 기작에 대한 기초 연구가 필요할 것으로 판단된다. 그러나 본 실험 결과가 동일한 방법으로 예비적으로 행한 40일간의 실험 결과와 매우 유사한 농도 변화 양상을 보여 체계적인 오류의 가능성은 적다고 판단된다.

비소농도와 유기물 분해정도는 서로 상관관계가 있다. 즉, Fig. 5에서와 같이 서로 다른 종류들의 비소농도 혼합물에서 As(III), As(V)와 tetradecane의 농도간 관계를 보면 혼합물의 종류에 관계없이 대체로 As(III)의 경우 정의 상관관계를 As(V)의 경우 음의 상관관계를 가진다. 이는 유기물 분해가 As(III)의 농도나 비율을 증가시킨다는 본 실험의 가설을 뒷받침하는 것으로 해석될 수 있을 것이다.

### 3.4. 유기물 분해와 As종 변화관계

As농도가 변화하는 경향으로 보아 혐기성으로 유지된 마이크로코즘이 가동되는 동안 As의 화학종 변화가 있었음을 알 수 있다. 즉 혐기성 상태에서 As(V)가 As(III)으로 환원됨을 시사한다. 토양환경이 환원환경으로 될 경우 Mn은 전자를 수용, 환원되면서 오히려 As(III)을 As(V)로 산화시킨다. 따라서 본 실험에서 같이 유기물 분해가 지속되면서 야기되는 환원환경에 따라 As(V)가 As(III)으로 전환되는 기작이 발생하는 한편 Mn 농도가 증가하면서 As의 산화를 야기하는 상충적 기작이 동시에 발생할 수 있을 것으로 예상된다. 따라서 이 두 기작에 대한 개별적 고찰을 통해서 유기물 분해에 의한 영향과 철/망간 산화물을 통한 영향을 정량적으로 구분해낼 수 있을 것이다. 특히 본 시험에 사용한 토양의 pH가 약산성을 띄고 있으며 이 경우 As(V)는 철/망간산화물에 공침전되거나 이들의 콜로이드 입자표면 흡착 등을 통하여 수용액에서 제거되기도 한다(Mok and Wai, 1994). 따라서 토양내 비소의 거동은 산화/환원 환경 변화를 포함한 다양한 지구화학적 변수와 기작을 동시에 고려해야 할 것이다.

Fe, Mn 농도변화를 관찰한 결과 두 원소 모두 40 내지 50일 시료까지 감소하다가 60일 가동한 시료에서

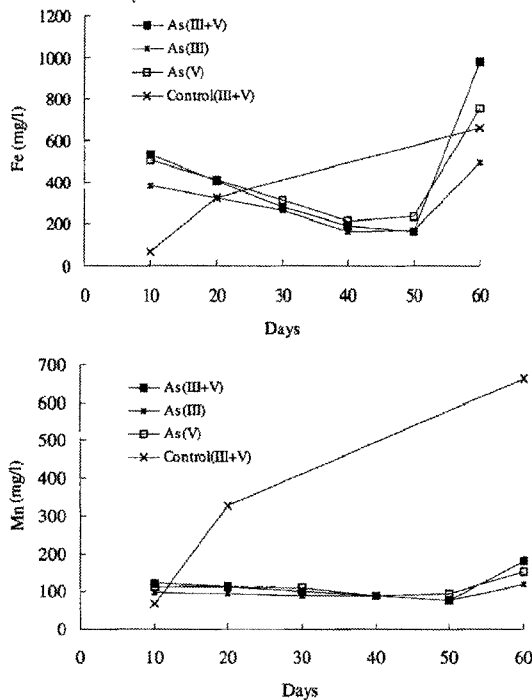


Fig. 6. Fe and Mn concentration changes with time in the soil microcosm under anaerobic condition.

급격히 농도가 증가함을 보인다. 유기물로 오염시키지 않은 대조군 시료에서는 초기부터 실험 종료까지 점차 증가한다(Fig. 6). 유기물을 함유한 시료에서 Fe, Mn 농도가 실험기간 후반에 급격히 증가하는 것을 보이는 이유에 대한 가능성 있는 설명은 아마도 유기물의 산화/환원전위가 Fe, Mn보다 더 높으며 따라서 Fe나 Mn 산화물이 환원되면서 용출되는 것을 지연시키기 때문인 것으로 생각된다(Klinchuch *et al.*, 2000). 즉, 대조군 시료에서는 산소의 고갈로 마이크로코즘이 점차 혐기성으로 바뀌면서 Fe, Mn 산화물의 환원용출이 발생, 이 두원소들의 농도가 점차 증가한다. 반면에 유기물이 함유된 시료의 경우 유기물의 분해가 마무리되어 최저 농도에 다다르게 되면서 Fe, Mn의 환원용출이 시작되어 60일 경과 후의 시료에서야 Fe, Mn의 농도 상승이 발생하는 것으로 추정된다.

## 4. 결 론

마이크로코즘을 제작하여 유기오염물과 비소를 동시에 오염시킨 후 유기오염물 분해에 따른 비소의 화학형태의 변화를 살펴보았다. 60일간의 마이크로코즘 가동기간을 통하여 유기물 함량, 비소농도를 측정하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 유기오염물로 오염된 토양에서 비소농도는 투입된 농도에 비하여 급격히 감소하였으며 이러한 농도감소는 As가 Fe, Mn과의 공침전, 토양표면에 강하게 흡착 또는 monomethylarsonate(MMA)나 dimethylarsinate(DMA)과 같은 유기비소화합물 형성 등에 의해 수용액에서 제거되었을 것으로 생각된다.

2. 마이크로코즘 가동기간 중 As(III)의 농도증가와 함께 총비소농도에 대한 As(III)의 비율 역시 변화함을 보인다. 이러한 변화는 유기물과 비소가 동시에 오염된 지역에서 유기물의 분해가 비소종 분포에 영향을 미칠 수 있음을 시사한다. 이 경우 상대적으로 독성이 높은 As(III)의 농도가 증가하며 연속적으로 오염지역의 위해성을 증대시킬 수 있을 것으로 예상된다.

3. Fe, Mn 농도는 가동초기부터 점차 감소하다가 60일 시료 이후에서만 급격히 증가하는 반면 유기물로 오염시키지 않은 시료에서는 운전 초기부터 Fe, Mn 농도가 증가한다. 이러한 차이는 유기물 분해에 따른 Fe, Mn 환원용출이 일정기간 억제되기 때문인 것으로 생각된다.

4. 분해 가능한 유기물이 소모된 상태에서 마이크로코즘은 환원상태가 지속되면서 Fe, Mn의 환원용출

일어나며 이 반응은 As(III)를 As(V)로 산화시킬 것이다. 그러나 이때도 총 비소농도는 증가하는 것이 보고된다(Klinchuch *et al.*, 1999).

금번 시험은 유기오염물 분해에 따른 토양내 As(V)에서 As(III)으로의 변화영향과 As(III) 및 As(V)의 농도변화과정을 현상적으로 확인하고자 하였으며 자세한 기작과 지구화학적 조정과정 연구를 위한 전단계로 실시되었다. 본 실험결과들을 바탕으로 (1) 산화/환원 전위 변화에 따른 철/망간 산화물을 포함한 전자수용체들의 영향 구분, (2) 유기오염물 분해에 따른 미생물의 활동기작에 관한 연구가 필요한 것으로 판단되었다.

본 연구를 통하여 유기오염물과 비소가 동시에 오염된 지역에서 비소는 유기오염물의 영향으로 독성이 더 강한 As(III)로 전환이 가능하며 Fe, Mn 등과 같은 원소들의 산화/환원상태에 영향을 미치는 것이 관찰되었다. 본 연구를 통해 유기오염물과 중금속이 공존하는 경우가 점차 증가하는 상황에서, 유기오염물의 산화/환원 촉매로서의 영향정도와 이에 따른 중금속 형태 및 농도변화에 대해 좀 더 깊게 이해하고자하며, 이는 향후 오염특성을 정량적이고 포괄적으로 이해하는 새로운 접근방법이 될 것이다.

## 사 사

이 논문은 2000년 한국학술진흥재단(KRF-2000-003-D00145)의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

김명진, 안규홍, 정예진 (2001) 폐광산 광미에서의 비소분리 (speciation) 및 중금속 특성에 관한 연구. 환경공학회지, 23권, p. 1711-1719.  
 김선영 (2000) 환경인자가 디젤오염토양의 생분해에 미치는 영향. 가톨릭대학교 석사학위 논문, 63p.  
 이종운, 전효택 (2000) 원소의 지구화학적 거동에 미치는 박테리아의 영향: 지구미생물학의 최근 연구 동향. 자원환경지질, 33권, p. 353-365.  
 이종운, 이상우, 김경웅 (2001) 호기성환경에서 비소의 지구화학적 거동에 미치는 미생물의 영향 및 오염복구에의 적용 가능성. 자원환경지질, 34권, p. 345-354.  
 Bhumbra, D.K. and Keefer, R.E. (1994) Arsenic mobilization and bioavailability in soil. In Nriagu, J.O. (ed.) Arsenic in the environment, Part I: Cycling and characterization, Wiley-Interscience, New York, p. 51-82.  
 Bowell, R.J., Morley, N.H. and Din, V.K. (1994) Arsenic speciation in soil porewaters from Ashanti mine, Ghana. Appl. Geochem., v. 9, p. 15-22.

Bowell, R.J. (1994) Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. Applied Geochemistry, v. 9, p. 279-286.  
 Chapelle, F.H. (2001) Ground-water microbiology and geochemistry. John Wiley & Sons, Inc.  
 Chiu, V.Q. and Hering, J.G. (2000) Arsenic adsorption and oxidation at manganese surfaces. 1. Method for simultaneous determination of adsorbed and dissolved arsenic species. Environ. Sci. Technol., v. 34, p. 2029-2034.  
 Harrington, J.M., Fendorf, S.E. and Rosenzweig, R.F. (1998) Biotic generation of arsenic(III) in metal(loid)-contaminated freshwater lake sediments. Environ. Sci. Technol., v. 32, p. 2425-2430.  
 Hoeft, S.E., Lucas, F. Hollibaugh, J.T. and Oremland, R.S. (2002) Characterization of microbial arsenate reduction in the anoxic bottom waters of Mono lake, California. Geomicrobiol. J., v. 19, p. 23-40.  
 Huang, Y.C. (1994) Arsenic distribution in soils. In Nriagu, J.O. (ed.) Arsenic in the environment, Part I: Cycling and characterization, Wiley-Interscience, New York, p. 17-49.  
 Klinchuch, L.A., Delfino, T.A. Jefferson, J.L. and Waldron, J.M. (1999) Does biodegradation of petroleum hydrocarbons affect the occurrence or mobility of dissolved arsenic in groundwater. Environ. Geosci., v. 6, p. 9-24.  
 Klinchuch, L.A. and Delfino, T.A. (2000). Reductive dissolution and precipitation of manganese associated with biodegradation of petroleum hydrocarbons. Environ. Geosci., v. 7, p. 69-79.  
 Lovley, D.R. (1993) Dissimilatory metal reduction. Annu. Rev. Microbiol., v. 47, p. 263-290.  
 Manning, B.A. and Martens, D.A. (1997) Speciation of arsenic(III) and arsenic(V) in sediment extracts by high-performance liquid chromatography-hydride generation atomic absorption spectrophotometry. Environ. Sci. Technol., v. 31, p. 171-177.  
 Masscheleyn, P., Delaune, R. and Patrick, J. W. (1991) Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. Environ. Sci. Technol., v. 25, p. 1414-1419.  
 McClean, J.S., Lee, J.-U. and Beveridge, T.J. (2002) Interactions of bacteria and environmental metals, fine-grained mineral development, and bioremediation strategies. In Huang, P.M., Bollag, J.-M. and Sensei, N. (ed.) Interactions between soil particles and microorganisms, John Wiley & Sons, p. 228-261.  
 Mok, W.M. and Wai, C.M. (1994) Mobilization of arsenic in contaminated river waters. In Nriagu, J.O. (ed.) Arsenic in the environment, Part I: cycling and characterization Wiley Interscience, New York. p. 99-117.  
 Newman, D.K., Kennedy, E.K. Coates, J.D. Ahmann, D. Ellis, D.J. Lovley, D.R. and Morel, F.M.M. (1997) Dissimilatory arsenate and sulfate reduction in *Desulfotomaculum auripigmentum* sp. nov. Arch. Microbiol., v. 168, p. 380-388.  
 Oscarson, D.W., Huang, P.M. and Hammer, U.T. (1983) Oxidation and sorption of arsenite by manganese dioxide as influenced by surface coatings of iron and aluminum oxides and calcium carbonate. Water, Air, Soil Pollut., v. 20, p. 233-244.  
 Stone, A.T. and Morgan, J.J. (1984) Reductive dissolution

- and dissolution of manganese (III) and manganese (IV) oxides by organics. 1. Reaction with hydroquinone. *Environ. Sci. Technol.*, v. 18, p. 450-456.
- Thomas, G.W. (1996) Soil pH and soil acidity. In Sparks, D.L. (ed.) *Methods in soil analysis, Part 3: Chemical methods*. SSSA, Madison, Wisconsin, p. 475-490.
- Walsh, L.M. and Keeney, D.R. (1975) Behavior and phytotoxicity of inorganic arsenicals in soil. In Woolson, E.A. (ed.) *Arsenical pesticides*. American Chemical Society, Washington, DC. p. 35-52.
- Wilkie, J.A. and Hering, J.G. (1998) Rapid oxidation of geothermal arsenic(III) in streamwaters of eastern Sierra Nevada, *Environ. Sci. Technol.*, v. 32, p. 657-662.

---

2003년 2월 18일 원고접수, 2003년 9월 15일 게재승인.