

지하수에서 비소의 용해 및 분리(speciation): 리뷰

김명진

한국해양대학교 건설·환경공학부

Arsenic Dissolution and Speciation in Groundwater: review paper

Myoung-Jin Kim

Division of Civil and Environmental Engineering, Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

This review deals with arsenic chemistry and its occurrence in groundwater. Specifically, the paper gives an overview regarding chemical and physical properties of arsenic species, oxidation of As(III), geochemical processes related to the fate and transport of arsenic, arsenic leaching from soil, and mechanism of arsenic leaching from arsenic-containing minerals.

Key words : arsenic, dissolution, speciation, groundwater, geochemistry

본 논문은 지하수에서의 비소화학과 발생에 관한 것이다. 특히, 비소종의 물리화학적 특성, As(III)의 산화, 비소의 거동과 관련된 지화학 과정, 토양으로부터 비소의 용해, 비소함유 광물로부터 비소용출 메커니즘을 주로 다루고 있다.

주요어 : 비소, 용해, 분리, 지하수, 지화학

1. 비소 화학

1.1. 비소종의 물리화학적 특성 및 분포

비소는 물에서 -3, 0, +3, +5의 산화상태로 존재한다. 물에 존재하는 비소 중 무기화학종은 arsenite [As(III)]와 arsenate [As(V)]가 있으며, 유기화학종은 monomethylarsonic acid (MMA)와 dimethylarsinic acid (DMA)가 있다. 물에 존재하는 비소종을 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 2는 평형상태의 다양한 pH와 pE 하에서 주요 비소종의 분포를 나타낸 것이다. 산화상태에서, 즉 산화환원전위가 높을 때는 5가비소[As(V)] 화학종(H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-})이 열역학적으로 안정하다. 반면에 환원상태에서는 3가비소[As(III)] 화학종(H_3AsO_3 , $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$, AsO_3^{3-})이 안정하다.

흔히 자연계에서 As(V)가 환원상태의 물에 존재하기도 하고, As(III)가 산화상태의 물에 계속 남아있기도 한다(Cullen and Reimer, 1989; Korte and Fernando,

1991; Smedley *et al.*, 1996; Williams *et al.*, 1996). 예를 들면, 지하수에서 As(III)의 비율이 높으리라고 예측되지만 때로 As(V)의 비율이 더 높은 경우도 있다. 몇몇 연구자들은 환경이 반응속도론적으로 조절되기 때문에 이와 같은 불균형(disequilibrium)이 발생했다고 보고했다(Peterson and Carpenter, 1983; Andreae, 1981). Fig. 3(a)-(b)는 열역학적 데이터를 바탕으로 pH 변화에 따른 As(III)와 As(V)의 분포를 나타낸 것이다.

1.2. 비소종을 분리(speciation)하고 분석하는 방법

수중의 무기비소종과 유기비소종의 농도를 아는 것은 비소의 거동을 이해하고 비소종의 생지화화학적 과정을 이해하는데 있어서 매우 중요하다. 비소관련 연구 초기에는 수중의 총비소농도만을 측정하였으나, 최근에는 비소종을 분리하고 분석하는 많은 방법이 개발되었다.

*Corresponding author: kimmj@hhu.ac.kr

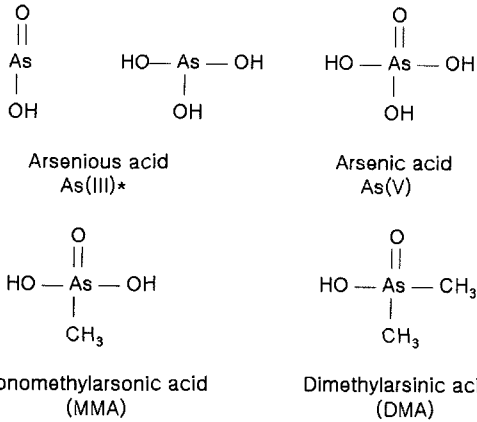


Fig. 1. Arsenic species in water.

*H₃AsO₃ is a hydrolyzed form of HAsO₂. It is suggested that HAsO₂ and its anion do not actually appear in solution (Smith, 1973).

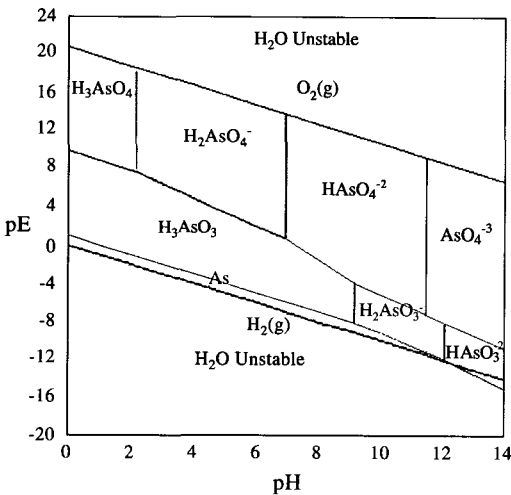


Fig. 2. pE-pH diagram for As-H₂O system.

1.2.1. 이온교환방법

네 가지 비소화합종의 산 해리상수를 살펴보면 이온교환방법이 비소화합종 분리에 효과적임을 알 수 있다. 비소화합종의 pK_a 값이 Table 1에 정리되어있다.

Fig. 3(a)와 Fig. 3(b)는 As(III)와 As(V)가 pH에 따라 어떻게 분포하는지를 잘 보여준다. 예를 들면, As(III)의 pK₁이 9.2이기 때문에 pH 9 이하에서는 대부분이 중성으로 존재한다. 그리고 As(V)의 pK₁이 2.2이므로 pH 2 이상에서 대부분이 음이온 상태로 존재한다.

1.3. As(III)의 산화

지하수에서 비소의 산화속도에 대한 자료는 많지 않

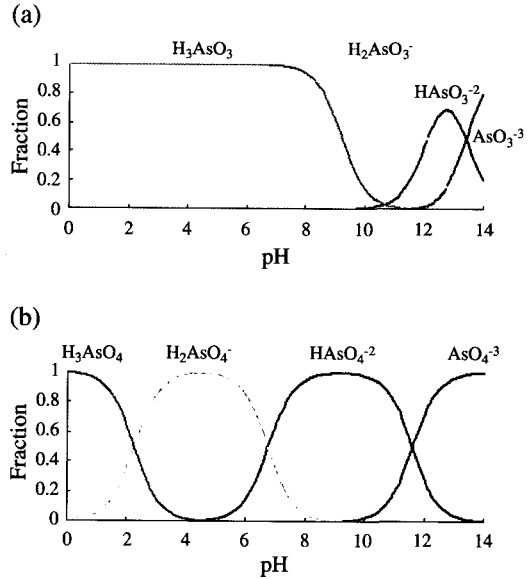


Fig. 3. Fractional distribution diagram for As(III) and As(V) (a) As(III); (b) As(V).

Table 1. pK_a values of arsenic species.

	pK ₁	pK ₂	pK ₃
As(III): Arsenious acid	9.2	12.1	13.4
As(V): Arsenic acid	2.2	6.9	11.5
MMA: Monomethylarsenic acid	4.1	8.7	-
DMA: Dimethylarsinic acid	1.6	6.3	-

Source: Korte and Fernando (1991).

고 속도상수도 찾기 어렵다. 산소와 염소에 의해 As(III)가 61일 이내에 완전히 산화된다는 연구보고가 있다(Frank and Clifford, 1986). 이 외에 다음과 같은 산화제를 이용해서 비소의 산화를 연구해왔다: oxygen (Clifford *et al.*, 1983; Frank and Clifford, 1986; Bockelen and Nießner, 1992; Cherry *et al.*, 1979), manganese dioxide (Driehaus *et al.*, 1995), potassium permanganate and manganese dioxide (Borho and Wilderer, 1996), chlorine (Frank and Clifford, 1986), ozone (Bockelen and Nießner, 1992), permanganate, hydrogen peroxide/Fe²⁺ (Jekel, 1994), Fe³⁺ (Cherry *et al.*, 1979). 산소에 의한 비소의 산화속도는 다음과 같이 비교적 느렸다: 6.43×10⁻¹¹-2.6×10⁻⁹ mol As/L/day (Johnson and Pilson, 1975). 이와 같은 연구 대부분은 자연수보다는 인공용액을 사용해서 수행했다. 자연수를 가지고 실험하는 경우에도 흔히 비소를 첨가해서 고농도의 시료를 만들었고, 자연적으로 발생하는 비소의 산화에 대해서는 거의 실험한 적이 없다. 실제로 10 µg/

L 이하의 농도에서 비소산화에 대한 연구가 거의 수행되지 않았다. 또한 지하수의 다른 성분들이 비소산화에 미치는 영향에 대한 연구가 많이 되어있지 않다.

2. 비소의 발생과 그 영향

2.1. 비소의 오염원

대부분의 비소관련 문제는 지하수에서 고농도의 비소가 자연적으로 발생함으로써 유발된다. 지하수에서 발생하는 고농도의 비소는 지역의 지질학적 특성과 깊은 관련이 있다. 비소는 320여 가지 광물에 널리 분포한다(Fleischer, 1983). 고농도 비소는 계관석(realgar, As_2S_2), 옹황(orpiment, As_2S_3), 황철석(pyrite, FeS_2), 유비철석(arsenopyrite, $FeAsS$)과 같은 황 함유 광물에서 발견된다. 이 중에서 유비철석은 비소를 함유하는 가장 일반적인 광물이다. 비소광물의 성분을 살펴보면 60%의 arsenates, 20%의 sulfide와 sulfosalt, 20%의 arsenides, arsenites, oxides, silicates, elemental As로 구성되어 있다(Thornton and Farago, 1997). 암석이 풍화될 때, 비소는 arsenous acid와 arsenic acid의 염(salt) 형태로 녹아나올 수도 있다(Irgolic *et al.*, 1995). 지질학적 물질에서 비소의 분포를 Table 2에 정리했다.

2.2. 비소종의 독성 차이

비소는 다양한 형태로 존재하는데, 각 화학종의 독성이 다르다. 기체상태인 arsine (AsH_3)은 적혈구 세포에 영향을 미치고 인간에게 가장 독성이 큰 비소종이다. As(III)는 arsine보다 독성이 작지만 자연계에 더 많이 존재하기 때문에 공중보건에 미치는 영향은 더 크다. As(V), 유기 비소, 금속 비소 순서로 그 독성이 감소한다. As(III)의 독성은 As(V)보다 25-60배 더 크고, 유기비소에 비해서는 수백배 더 크다(Morrison *et*

al., 1989). 비소화합물의 독성은 몸에서 배출되는 속도에 반비례한다(Puttemans and Massart, 1982). 예를 들면, As(III)는 신진대사과정에서 thiol (-SH)과의 반응성 때문에 체내에 머무는 시간이 길고, 독성이 크다(Webb, 1966).

이와 같은 독성의 차이에도 불구하고 현재 수질기준 설정시 비소화합종을 구분하지 않고 총비소농도에 대해서만 고려하고 있다.

2.3. 수중 비소 농도

자연수의 비소농도는 $\mu\text{g/L}$ (ppb)에서 mg/L (ppm) 범위이다. 해수의 비소농도는 0.5-2.0 $\mu\text{g/L}$ 이며 오염되지 않은 담수의 농도는 1.0-10 $\mu\text{g/L}$ 이다(Azcue, 1995). 전 세계적으로 최고 수질 ppm에 이를 정도로 고농도의 비소가 물에서 검출되었으며, 수많은 사람들이 비소에 중독되어 있거나 죽음에 이르렀다고 보도되었다. 예를 들면, 인도의 West Bengal에서는 약 이십만 명이 비소에 심각하게 중독되어있고, 수백만 명이 위험에 처해있다(Chatterjee *et al.*, 1995). 또한 지하수에서 자연발생적인 고농도의 비소는 대만, 태국, 가나, 멕시코, 아르헨티나, 미국, 기타 나라에서 보고되고 있다. 세계 곳곳의 식수에서 발생하는 비소문제를 Table 3에 정리했다.

3. 자연계에서 비소의 화학적 특성

3.1. 주요 지화학 과정

비소의 지화학은 자연발생적인 비소화합물의 특성 때문에 매우 복잡하다. 그러나 단순화할 수 있는 요인들은 있다. 비소는 물 속에서 양이온으로 존재하지 않으므로 humic acid나 fulvic acid와 착물을 형성하지 않는다. 또한 지금까지 알려진 바에 의하면, 자연수에서 다른 이온들과 착물을 잘 형성하지 않는다(Korte and Fernando, 1991).

Table 2. Distribution of arsenic (mg/kg) in geologic materials.

Material	Midwestern U.S.		International studies		
	Range of geometric means	Maximum value	Range of means	Maximum value	Mean of means
Shale, clay	6.4-9	27	3.2-32	60	11.5
Sandstone, sand	1.1-4.3	25	1.2-17	-	6.5
Carbonates	0.7-2.5	39	0.1-14.6	23.5	3.1
Soil	5.5-13	170	5-10	-	-
Loess	8.3	13	-	-	-
Terra rossa	15-21	61	-	-	-

Source: Korte and Fernando (1991).

Table 3. Occurrences of arsenic in drinking water in various parts of the world.

Location	Arsenic in water	Species ratio As(III)/As(V)	Arsenic in biological samples	Exposed population	References
West Bengal, India	50-3,700	Approx. 1	332-2,116 (urine)	800,000	Chatterjee <i>et al.</i> (1995)
Calcutta, India ^a	2-35,000	0.07-19	na	>7,000	Chatterjee <i>et al.</i> (1993)
Southern Thailand	4.8-583	<0.09	Up to 3.1 (hair) Up to 56 (nail)	na	Williams <i>et al.</i> (1996)
Taiwan	Up to 1,829	2.6	56.4±13.6 (urine) 0.41±0.24 (hair) 0.71±0.34 (nail)	100,000	Chen <i>et al.</i> (1994) Chen <i>et al.</i> (1995) Lin and Huang (1998) Tseng (1977)
Obuasi, Ghana ^b	<2-175	>1	4-112 (urine)	na	Smedley <i>et al.</i> (1996)
Southwest Finland	17-980	na	3-500 (urine)	na	Kurtio <i>et al.</i> (1998)
Hungary	Up to 330	na	Up to 3 (hair)	>25,000	Borzsonyi <i>et al.</i> (1992)
Antofagasta, Chile ^c	Up to 800	na	9.2 (hair) 28.6 (nail)	>250,000	Borgono <i>et al.</i> (1977) Hopenhayn-Rich <i>et al.</i> (1996)
Lagunera, Mexico	8-949	As(V), predominant	na	>400,000 (>50 µg/L)	Del Razo <i>et al.</i> (1990)
Cordoba, Argentina	18.7-3,810	na	na	2,750,000	Nicolli <i>et al.</i> (1989) Hopenhayn-Rich <i>et al.</i> (1996)
Easter Dome, Alaska, U.S.A.	1-4,781	na	6-1,090 (urine)	na	Kreiss <i>et al.</i> (1983)
Fairbanks, Alaska, U.S.A.	Up to 10,000	0.03-0.64	20 (urine) 1 (hair) 4 (nail)	na	Harrington <i>et al.</i> (1978)
Oregon, U.S.A.	0-2,150	na	10-360 (blood)	na	Whanger <i>et al.</i> (1977)
Lassen County, California, U.S.A.	100-1,400	na	<0.01-2 (hair)	na	Goldsmith <i>et al.</i> (1972)
Northeastern Ohio, U.S.A.	<1-96	Approx. 1	na	na	Matisoff <i>et al.</i> (1982)

Note: Arsenic concentrations in water, urine, and blood in µg/L; arsenic concentrations in hair and nail in µg/g
na=not available.

Source water: ^acontaminated ground water by discharge of industrial effluent; ^bcontaminated groundwater by gold-mining; ^criver water; other cases-ground water containing naturally occurring arsenic.

자연수에서 비소는 무기화합종과 유기화합종의 형태로 존재한다. 그러나 유기화합종(methylated arsenic)의 농도가 1 µg/L 이상인 경우는 거의 없으며, 식수에서 무기화합종에 비해 별로 중요하지 않다(Edwards, 1994).

비소의 지화학은 광물의 용해-침전, 산화-환원, 흡착, 생물학적인 반응 등과 같은 다양한 과정에 의해 영향을 받는다(Welch *et al.*, 1988). 이들 중 지하수에서의 비소거동과 관련해서는 광물의 용해-침전과 흡착반응이 가장 중요하다.

3.1.1. 광물의 용해/침전(mineral dissolution/precipitation)

이 반응은 지하수에서 비소의 분포를 설명하는데 있어서 매우 중요하다. 지하수에서 비소의 주요발생원은 비소광물을 함유한 암석이고, 광물로부터 풍화된 비소

는 고체나 물에 용해된 상태로 존재한다(Welch *et al.*, 1988). 고체의 용해도는 pE와 pH 조건에 따라 상당히 좌우된다. 열역학적인 계산을 하면, 광물이 침전·용해되는 반응이 용해된 성분들의 농도를 결정하는 주요 반응인지 아닌지를 알 수 있다(Nordstrom and Munoz, 1985).

3.1.2. 흡착/공침(Adsorption/coprecipitation)

이 과정도 수중의 비소농도를 결정하는 주요 요인이 될 수 있다. 비소를 흡착하거나 공침할 수 있는 상(phase)은 철/망간/알루미늄 산화물과 수산화물, 점토광물, 유기물 등이다(Mok and Wai, 1994). 다음과 같은 과정을 통해 흡착반응이 일어날 수 있다: 쿨롱인력(Coulombic attraction)이나 단순한 이온교환과 같은 정전기적인 인력, 화학적인 흡착을 포함하는 특정한 흡

Table 4. Key arsenic reactions in groundwater.

Condition	Key reactions	Description
Aerobic	$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} \rightarrow Fe(OH)_3 \cdot H_2AsO_4$	- oxidation of As(III) to As(V)
	$Mn^{2+} \rightarrow Mn^{4+} \rightarrow MnO_2 \cdot H_2AsO_4$	- oxidation of Fe/Mn
	$HAsO_2 \rightarrow HAsO_4^{2-}$	- adsorption-coprecipitation of As to oxides
	$HPO_4^{2-} \rightarrow HAsO_4^{2-}$	- exchange of phosphate for sorbed As(V)
Anaerobic No H_2S	$Fe(OH)_3 \cdot H_2AsO_4 \rightarrow Fe^{2+} + HAsO_2$	- reduction of As(V) to As(III)
	$MnO_2 \cdot H_2AsO_4 \rightarrow Mn^{2+} + HAsO_2$	- reduction of Fe/Mn oxides
	$HAsO_4^{2-} \rightarrow HAsO_2$	- release of soluble As
Anaerobic H_2S	$HAsO_2 + HS^- \rightarrow As_2S_3$ or AsS	- precipitation of soluble As(III) as realgar or orpiment, or coprecipitation with FeS
	$Fe^{2+} \rightarrow FeS \cdot HAsO_2$	

Source: Edwards (1994).

착, 분극화현상(polarization)/공유결합/반데르발스힘에 의한 흡착 등으로 구분할 수 있다(Korte and Fernando, 1991). 지하수에서 일어나는 비소의 주요반응이 Table 4에 정리되어있다. 세 가지 조건(호기성, 황이 없는 혐기성, 황이 있는 혐기성 조건)으로 나누었다.

산화환경(Eh=0.2-0.5V)에서 주요비소종은 As(V)이고 철/망간 산화물에 흡착된다. 고농도의 인산이 존재한다면 흡착점(adsorption site)을 두고 As(V)와 경쟁할 수도 있으며, 이는 물에 용해되는 비소의 농도와 이동성을 증가시킨다.

환원환경에서 비소의 이동성은 증가한다. 황이 존재하지 않는 환원환경(Eh<0.1V)에서 비소의 이동성은 철/망간 산화물의 용해에 의해 좌우된다. 철산화물 혹은 망간산화물과 공침한 비소[As(V)]는 산화물이 용해되면 동시에 물에 녹아나온다. 용해된 비소의 양은 호기성 조건에서 용해된 것보다 10-13배 정도 많으며 As(III)가 주요비소종이다. 혐기성조건에서 As(III)가 용해된 이유는 Fe(III)가 Fe(II)로, 그리고 Mn(IV)가 Mn(II)로 환원되었기 때문이다. 황이 존재하는 혐기성 조건에서는 비소가 옹황(orpiment), 계관석(realgar), 유비철석(arsenopyrite)과 같은 광물을 생성하거나 황철석(iron pyrite)과 공침하기 때문에 As(III)는 불용화된다.

비소종의 흡착정도를 비교·연구한 논문들이 발표되어왔다. Wauchope (1975)는 비소종이 퇴적토(sediment)에 흡착되는 연구를 통해 As(V)>MMA>As(III)>DMA 순서로 흡착이 잘되는 결과를 얻었다. Bowen (1994)은 pH 7 이하에서 비소가 철산화물에 흡착되는 정도는 As(V)>DMA=MMA>As(III) 순서라는 연구결과를 얻었고, 또한 결정질보다는 비결정질의 산화물에 흡착이 더 잘됨을 알아냈다. 비소는 산화환경에서 이동성이 감소하는데, 그 이유는 첫째 As(III)보다 As(V)가 흡착이 더 잘되기 때문이며, 둘째 산화환경에서 철산화물의 용해도가 감소하기 때문이다(Peterson and Carpenter,

1983). 그러므로 수중의 비소는 일반적으로 환원환경에서 더 생성되며, 용해된 철의 농도와 상관관계가 있는 경우가 많다.

비소의 흡착실험을 실험실에서 합성고체와 호수퇴적물을 가지고 수행한 연구들이 있다(Manning *et al.*, 1998; Sun and Doner, 1998; Edwards, 1994; Bowen, 1994; Takamatsu *et al.*, 1985; Oscarson *et al.*, 1981; Pierce and Moore, 1980). 그러나 실험실에서의 흡착결과를 바탕으로 자연수에서 비소의 농도를 예측하는 것은 다음 요인들에 의해 어려운 일일 수 있다.

(a) 비소의 흡착과 공침은 흡착점에 대해 경쟁하는 다른 용질에 의해 영향을 받는다. 예를 들면, 인산은 철산화물 등의 흡착점을 두고 비소와 경쟁하며 비소의 반응을 방해한다. Wauchope (1975)는 인산이온이 비소보다 흡착점에 훨씬 더 강하게 흡착된다고 보고했다. 물에서 As(V) (H_3AsO_4)의 특성은 인산(H_3PO_4)과 상당히 닮았다. 25 °C에서 H_3AsO_4 의 연속적인 pK_a 값은 2.2, 6.9, 11.5이며, H_3PO_4 의 pK_a 값인 2.2, 7.2, 12.4와 비슷하다.

(b) 비소의 흡착과 공침은 가역적인 과정이 아닐 수도 있다.

(c) 실험실에서 파악한 흡착제 특성을 기초로 자연계에서 형성된 주요 흡착제의 표면흡착특성을 정확히 예측하기는 어렵다. 이는 자연계의 철/망간 산화물, 침전유기물과 같은 고체의 구조를 알기 어렵고, 합성한 고체 특성과의 상관관계를 도출하기 어려운 한계 때문이다.

As(III)와 As(V)가 철산화물(iron oxide)과 철수산화물(iron hydroxide)에 흡착되어 제거될 때 pH가 중요한 역할을 한다는 연구결과가 있다(Manning *et al.*, 1998; Sun and Doner, 1998; Edwards, 1994; Bowen, 1994; Welch *et al.*, 1988). Manning *et al.* (1998)은 다양한 pH에서 As(III)와 As(V)가 철산화물에 흡착되는 것을 비교실험한 연구결과를 발표했다. As(V)는 낮

은 pH에서 최대의 흡착을 했고 As(III)는 중성에서 염기성 pH 영역에서 좀더 흡착이 잘되었다. Sun and Doner (1998)도 유사한 결과를 발표했다. 그러나 Bowell (1994)은 실험한 전영역의 pH에서 철산화물과 철수산화물에 As(V)가 As(III)보다 흡착이 더 잘되는 연구결과를 얻었다.

pH가 높을수록 흡착이 잘 되지 않는 이유는 금속 수산화물 표면에 음전하가 생성되는 것과 관련이 있으며, 흡착제와 비소 음이온 사이의 정전기적인 반발 때문이라고 본다. 대체적으로 As(V)와 같은 음이온의 흡착은 흡착제의 영전하점(zero point charge, pH_{zpc})보다 낮은 pH에서 일어난다. 철산화물과 철수산화물의 영전하점은 pH 7-10 사이이며 평균 8.5 정도이다 (Kinniburgh *et al.*, 1976; Parks, 1967).

3.2. 토양/퇴적물/암석으로부터 비소의 용해

3.2.1. 토양/퇴적물로부터 비소의 용해

미량금속이 토양으로부터 물로 이동하고 용해되는 정도와 속도는 토양과 물에 존재하는 화학적인 형태와 분배에 좌우된다. 많은 연구자들이 연속추출방법을 통해 토양의 미량금속의 형태를 규명하는 연구를 수행해왔다.

3.2.2. 토양/퇴적물에서 비소의 분리(speciation)

토양시료의 비소종 분리(speciation)는 상당히 힘든 일인데, 이것은 비소종의 산화상태를 변화하지 않으면서 추출하기가 어렵기 때문이다.

토양시료의 비소종 분리는 비교적 약한 시약을 가지고 수행되어왔다. 퇴적물과 비산재의 비소를 탈이온수와 1 mM PO_4 를 연속적으로 사용해서 추출한 다음 As(III)와 As(V)의 농도를 측정 한 연구결과가 있다 (Manning and Martens, 1997). PO_4 를 사용한 이유는 토양과 물의 경계면에서 강한 표면 착물을 형성하는 As(V) 음이온이 $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} 와 리간드 치환을 해서 떨어져나오기 때문이다. 대부분의 비소는(>95%) 1 mM PO_4 에 의해 용출되었다. 물에 잘 용해되는 As(III)는 탈이온수에 의해 우선적으로 추출되었고, 좀더 강하게 결합된 As(V)는 1 mM PO_4 에 의해 추출되었다. Demesmay and Olle (1997)는 인산(orthophosphoric acid)과 옥살산 암모늄(ammonium oxalate)을 사용해서 퇴적물의 네 가지 비소종(As(III), As(V), MMA, DMA)을 분리했고, 각 화학종에 대해 90-95%의 추출효율을 얻었다. As(III)와 As(V)를 추출하기 위해 물과 0.1-1.0 M $NaHCO_3$ 를 사용한 경우도 있다(Panstar-Kallio

and Manninen, 1997). 추출된 비소종의 양은 $NaHCO_3$ 농도에 비례해서 증가했고, 총비소의 11% 이상을 0.1 M $NaHCO_3$ (pH 8.0)를 가지고 추출해냈다. 추출액 중의 As(V)에 비해 As(III) 농도는 무시할 정도로 낮았다.

킬레이트제나 용매를 가지고 한 가지 종류의 비소종을 선택적으로 추출하여 비소종의 농도를 결정하는 경우도 있었다. 예를 들면, sodium diethyldithiocarbamate를 가지고 킬레이트를 형성해서 As(III)를 분리하고, isobutyl methyl ketone으로 추출했다(Bermejo-Barrera, 1995). 이 연구에서 As(V) 농도는 총비소와 As(III) 농도의 차이로 구했다. Chappel *et al.* (1995)은 토양의 비소종을 분리하기 위해 용매추출방법을 이용했다. 먼저 전체 비소종을 염산으로 추출한 다음, As(III)를 클로로포름(chloroform)으로 선택적으로 추출했다. 실험 결과 대부분의 비소가 As(V)로 존재함을 알아냈다.

As(III)와 As(V) 분리에 10 M 염산 혹은 60% 질산과 같이 매우 강한 산을 사용하기도 했다(Chappell *et al.*, 1995; Soto *et al.*, 1994). 또한 퇴적물의 MMA와 DMA를 분리하기 위해 농염산과 농질산을 사용하고 초단파소화(microwave digestion)를 한 연구도 보고되었다(Demesmay and Olle, 1997).

3.2.3. 다양한 pH/pE 하에서 비소의 용출속도

토양으로부터 미량금속의 용출은 pH와 산화환원조건의 영향을 많이 받는다. 일반적으로 황화철(FeS_2)과 다른 황 함유 광물이 산소와 수분에 노출되면 pH는 2-3까지 낮아진다(Forstner, 1993). 황화물(sulfide)은 황산염(sulfate)으로 산화되고 수소이온이 생성된다. 용존산소가 있는 상태에서 박테리아의 작용은 Fe^{2+} 의 산화를 도울 수 있다(Singer and Stumm, 1970).

광물과 토양으로부터 비소가 방출되는 속도에 물의 pH가 큰 영향을 미친다는 연구보고가 있다. Mok and Wai (1990)는 광산폐기물로 오염된 하천퇴적물을 가지고 용출실험을 실시했는데, 중성 pH 근처에서 비소가 가장 적게 용출되었고 산성과 알칼리성 수용액에서는 비소용출이 증가되었다. 다른 연구자들도 같은 결과를 얻었다. Demesmay and Olle (1997)는 As(III), As(V), MMA, DMA와 같은 비소종이 산성 pH에서 많이 용출되고 pH 5-9에서는 용출량이 최소인 연구결과를 얻었다. 또한 양극단의 pH(예를 들면 pH 1, 13)에서 용출된 비소량이 최대이고, pH 3-9에서는 용출량이 급격히 감소된다는 연구보고도 있다(Pantsar-Kallio and Manninen, 1997). pH가 8.5에서 11로 증가하면 평형상

태에서 비소의 흡착정도를 나타내는 분배계수, $K_d(L/Kg)$ 는 급격하게 감소되었다(Mariner *et al.*, 1996).

낮은 pH에서 비소와 같은 음이온(oxyanion)의 이동성이 감소하는데, 이것은 가수금속산화물(hydrous metal oxide)이 양전하를 증가시키기 때문이다(Caroli, 1996).

산화환원전위가 토양의 비소 분리(speciation) 및 용해도에 미치는 영향이 연구되어왔다(Masscheleyn *et al.*, 1991; McGeehan, 1996). 산화환원전위가 높으면 토양으로부터 비소의 용해도는 낮고, 용해된 주요비소종은 As(V)이다. 산화환원전위가 낮아지면 As(V)가 As(III)로 환원이 잘되고 비소의 용해가 촉진된다. 비소의 용해도는 환원상태에서 철/망간 수산화물의 용해에 의해 좌우되며, 이는 결과적으로 용해된 As, Fe, Mn의 농도를 증가시킨다.

3.3. 비소함유 광물로부터 비소의 용출 메커니즘

석탄폐기물과 광미에 함유된 황화광물의 산화에 의해 발생하는 산성광산배수(acid mine drainage, AMD)에 관한 많은 연구가 수행되어왔다. 일반적으로 지하수면 위쪽의 얇은 곳에서 일어나는 반응의 결과, 중금속과 다른 성분의 농도가 높은 산성수를 생성한다. 또한 비소를 함유한 황화광물의 산화는 AMD 문제 뿐만 아니라 유독한 비소를 생성하기 때문에 상당히 중요하다. 유비철석(arsenopyrite), 옹황(orpiment), 계관석(realgar)은 가장 일반적인 비소함유 황화광물이다. 많은 연구자들이 황화철과 유비철석에 대한 연구를 수행했고, 이들 광물의 산화가 몇 가지 경로를 통해 진행된다는 것을 밝혀냈다(Nesbitt *et al.*, 1995; Breed *et al.*, 1997; Komnitsas *et al.*, 1995; Evangelou *et al.*, 1998; Evangelou and Zhang, 1995). 그리고 옹황과 계관석의 산화에 대한 연구도 진행되었다(Lazaro *et al.*, 1997).

3.3.1. 유비철석과 기타 비소함유 광물의 비생물적 산화(abiotic oxidation)

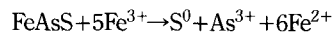
유비철석의 산화는 생물적 혹은 비생물적 경로를 통해 진행된다(Nesbitt *et al.*, 1995; Breed *et al.*, 1997; Komnitsas *et al.*, 1995). Nesbitt *et al.* (1995)은 공기와 공기로 포화된 증류수를 가지고 유비철석의 비생물적 산화를 연구했다. Fe^{2+} 와 As^{1-} 의 산화는 공기중에서 보다는 공기로 포화된 증류수에서 훨씬 더 빠르게 진행되었다. 이 연구자들은 비소는 일단 표면에서 산화되고 비소음이온이 물속으로 빠르게 녹아나온다고 제안했다. 공기중에서 As^{1-} 의 산화는 Fe^{2+} 보다 더 빠르고, S_2^{2-} 의 산화는 가장 느리게 일어났다. 또한 공기로 포

화된 증류수에서도 Fe^{2+} 와 As^{1-} 의 산화속도가 S_2^{2-} 보다 빨랐다. O, Fe, As 스펙트럼 결과는 공기 혹은 물과 반응한 표면에서 Fe(III)-oxyhydroxide 및 수소와 결합한 As(III)/As(V) 화학종이 생성됨을 보여주었다. 가능한 화학종은 $As(OH)_3$, $AsO(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ 이다.

Richardson and Vaughan (1989)은 몇 가지 용액에서 유비철석 표면의 산화실험을 했다. 그들은 유비철석이 실온의 공기와 물에서는 안정하다고 결론을 내렸다. 그러나 산과 염기성 용액에서 어느 정도 깊이까지의 표면이 상당히 빠르게 산화되었고, 산화생성물은 표면에 균일하게 분포되었다. 그들은 산화된 유비철석의 표면에서 As(V), As(III), Fe를 확인했고 Fe(III)-arsenates와 Fe(III)-arsenites가 형성된다고 제안했다.

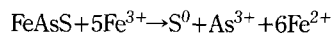
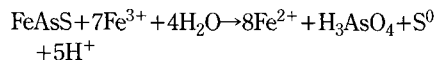
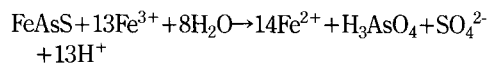
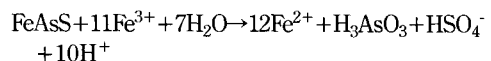
Buckley and Walker (1988)는 수용액에서 유비철석 산화실험을 수행했고 염기성용액과 산성용액에서 용출 특성이 상이하게 나타남을 관찰했다. 그들은 유비철석이 공기중에서 빠르게 산화되고, 비소가 As(III)로 산화되는 반응이 Fe의 산화보다 빠르게 진행됨을 알아냈다.

Breed *et al.* (1997)은 Fe(III)을 이용해서 유비철석의 산화를 연구했다. Fe(III)이 없는 상태에서는 비소가 용출되지 않았으나 Fe(III)이 첨가되자 상당량의 비소가 용출되었다. 이 반응의 화학양론은 다음과 같다.

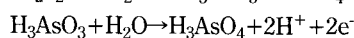
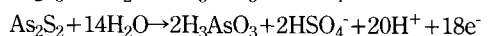
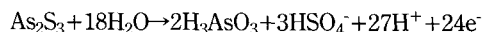


Fe(III)에 대한 경쟁반응은 다음과 같다고 했다: 유비철석의 화학적 산화, As(III)에서 As(V)로의 화학적 산화, ferric arsenate의 침전, 황철석의 화학적 산화.

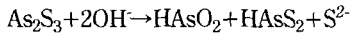
다음과 같은 유비철석의 용출반응이 제안되었다(Breed *et al.*, 1997).



옹황과 계관석을 포함한 다른 비소함유광물의 산화에 대한 정보는 거의 없다. Lazaro *et al.* (1997)이 옹황과 계관석의 산화에 대한 연구를 수행했고, 다음과 같은 두 단계의 산화과정을 제안했다.



또한 Schaufelberger (1994)는 용황의 용해가 OH⁻나 HCO₃⁻ 존재하에서 일어나며 용출은 황원자(S)로부터 시작된다고 제안했다. 다음 반응에 의해 arsenite, thioarsenite, sulfide가 얻어진다.



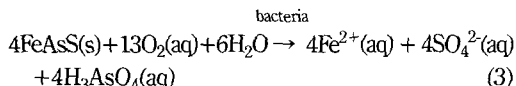
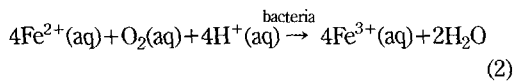
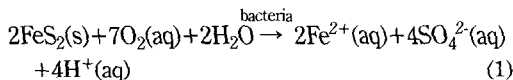
3.3.2. 유비철석과 황철석의 생물적 산화

유비철석과 황철석의 생물적 산화에 관한 본 내용은 Komnitsas *et al.* (1995)과 Evangelou and Zhang (1995)의 연구에 기초한 것이다. 박테리아에 의해 매개되는 황화광물의 산화는 황산이 있는 산성조건과 강산화제로 작용하는 Fe³⁺가 있는 상태에서 일어난다. 황화광물의 산화는 주로 박테리아인 *Thiobacillus ferro-oxidans* (T. ferrooxidans)의 작용에 달려있으며, 이 박테리아가 황화물 격자를 깨뜨려서 황화광물 산화속도를 촉진한다. 이 박테리아는 호기성이고 최적성장을 위한 pH는 1.5-3.0, 온도는 30-40°C이다. T. ferrooxidans는 자연계의 다양한 조건에서 분포하며, 대부분의 경우 고농도의 황화광물과 관련이 있다.

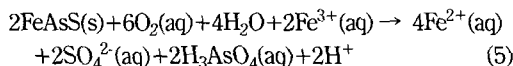
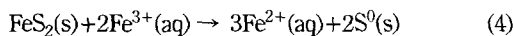
박테리아에 의한 황철석과 유비철석의 산화는 직접적으로 혹은 간접적으로 진행된다. 직접적인 메커니즘은 산화반응에서 박테리아가 촉매작용을 하고, 호기성 조건에서 박테리아와 황화광물 입자표면이 접촉을 하면서 진행된다. 간접적인 메커니즘은 박테리아의 작용으로 생성된 Fe³⁺에 의해 황화광물이 산화되는 과정이다.

Komnitsas *et al.* (1995)은 박테리아에 의한 황철석과 유비철석의 산화를 다음과 같이 요약했다.

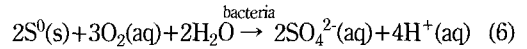
Direct Mechanism



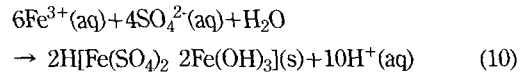
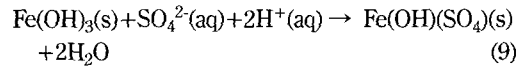
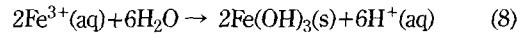
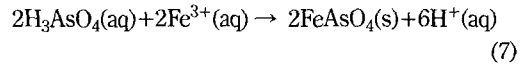
Indirect Mechanism



황원소(S)가 다음 반응에서와 같이 산화되는 동안 Fe²⁺는 T. ferrooxidans에 의해 다시 산화된다.

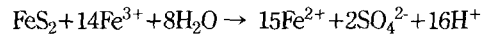


pH와 용액성분에 따라 다음과 같은 침전반응이 일어날 수 있다.



박테리아는 광물과 접촉하는 동안 전극전위를 변화시키고, S와 Fe²⁺를 산화해서 광물표면을 소극하고 (depolarize), Eh를 증가시켜 매우 산화된 상태를 유발한다.

Singer and Stumm (1970)은 Fe³⁺가 황철석을 산소보다 훨씬 빠른 속도로 산화시킬 수 있다고 보고했다. 황철석의 산화에서 Fe³⁺의 역할을 다음과 같이 가정했다.



↑
O₂, iron-oxidising bacteria

낮은 pH에서 T. ferrooxidans는 촉매로서 Fe²⁺의 산화를 10⁶배 정도 빠르게 촉진한다. 위 반응에서 보는 바와 같이, 황철석과의 반응을 통해 Fe³⁺가 Fe²⁺로 환원되고, 공기중 산소와의 반응으로 Fe²⁺가 Fe³⁺로 산화되는 과정은 촉매인 T. ferrooxidans에 의해 촉진되며 연속적으로 순환한다.

Komnitsas *et al.* (1995)은 황화광물이 포함된 폐기물을 대상으로 황철석과 유비철석의 산화를 연구했다. 그들은 반응에 영향을 미치는 요인들로 다음 사항을 들었다: 산소, 물, 온도, 박테리아 작용, 상부의 공극을 통한 산소의 확산속도. 첫 번째로 산화되는 광물은 유비철석이었다. 황철석의 용해는 나중에 시작되었고 박테리아에 의해 생성된 고농도의 Fe³⁺가 있을 때 반응이 촉진되었다. 유비철석의 용해는 390-450 mV의 Eh 영역에서 박테리아가 존재하면 즉시 일어났고, 유비철석은 황철석보다 더 높은 산화전위가 필요했다. 유비철석으로부터 용출된 모든 Fe²⁺는 즉시 Fe³⁺로 산화되고, 용출은 잘 진행되었다.

참고문헌

Andreae, M.O. (1981) Arsenic: industrial, biomedical, environmental perspectives. In Proceedings of the Arsenic Symposium, Lederer, W.H. and Fensterheim,

- R.J., (eds.), Van Nostrand, New York, p. 378-391.
- Azcue, J.M. (1995) Environmental significance of elevated natural levels of arsenic. *Environmental Review*, v. 3, p. 212-221.
- Bermejo-Barrera, P., Barciela-Alonso, M.C., Ferron-Novais, M., and Bermejo-Barrera, A. (1995) Speciation of arsenic by the determination of total arsenic and arsenic(III) in marine sediment samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 10, p. 247-252.
- Bockelen, A. and Niener, R. (1992) Removal of arsenic from mineral water. *Vom Wasser*, v. 78, p. 355-362.
- Borgono, J.M., Vicent, P., Venturino, H. and Infante, A. (1977) Arsenic in drinking water of the city of Antofagasta: epidemiological and clinical studies before and after the installation of a treatment plant. *Environmental Health Perspectives*, v. 19, p. 103-105.
- Borho, M. and Wilderer, P. (1996) Optimized removal of arsenate(III) by adaptation of oxidation and precipitation processes to the filtration step. *Water Science and Technology*, v. 34, p. 25-31.
- Borzsonyi, M., Bereczky, A., Rudnai, P., Csanady, M. and Horvath, A. (1992) Epidemiological studies on human subjects exposed to arsenic in drinking water in southeast Hungary. *Archives of Toxicology*, v. 66, p. 77-78.
- Bowell, R.J. (1994) Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. *Applied Geochemistry*, v. 9, p. 279-286.
- Breed, A.W., Harrison, S.T.L., and Hansford, G.S. (1997) Technical note a preliminary investigation of the ferric leaching of a pyrite/arsenopyrite flotation concentrate. *Minerals Engineering*, v. 10, p. 1023-1030.
- Buckley, A.N. and Walker, W. (1988) The surface composition of arsenopyrite exposed to oxidizing environments. *Applications of Surface Science*, v. 35, p. 227-240.
- Caroli, S. (1996) Direct methods of speciation of heavy metals in natural waters. In *Element Speciation in Bioinorganic Chemistry*, Winefordner, J.D. (ed.), New York, John Wiley and Sons, 23p.
- Chappel, J., Chiswell, B. and Olszowy, H. (1995) Speciation of arsenic in a contaminated soil by solvent extraction. *Talanta*, v. 42, p. 323-329.
- Chatterjee, A., Das, D. and Chakraborti, D. (1993) A study of ground water contamination by arsenic in the residential area of Behala, Calcutta due to industrial pollution. *Environmental Pollution*, v. 80, p. 57-65.
- Chatterjee, A., Das, D., Mandal, B.K., Chowdhury, T.R., Samanta G. and Chakraborti, D. (1995) Arsenic in ground water in six districts of west Bengal, India: the biggest arsenic calamity in the world. *Analyst*, v. 120, p. 643-650.
- Chen, S.L., Dzung, S.R., Yang, M.H., Chlu, K.H., Shleh, G.M. and Wai, C.M. (1994) Arsenic species in groundwaters of the blackfoot disease area, Taiwan. *Environmental Science and Technology*, v. 28, p. 877-881.
- Chen, S.L., Yeh, S.J., Yang, M.H. and Lin, T.H. (1995) Trace element concentration and arsenic speciation in the well water of a Taiwan area with endemic blackfoot disease. *Biological Trace Element Research*, v. 48, p. 263-274.
- Cherry J.A., Shaikh, A.U., Tallman, D.E. and Nicholson, R.V. (1979) Arsenic species as an indicator of redox conditions in groundwater. *Journal of Hydrology*, v. 43, p. 373-392.
- Clifford, D., Ceber, L. and Chow, S. (1983) Arsenic(III)/Arsenic(V) separation by chloride-form ion-exchange resins. XI. American Water Works Association. Water Quality Technology Conference, Norfolk, VA.
- Cullen, W.R. and Reimer, K.J. (1989) Arsenic speciation in the environment. *Chemical Review*, v. 89, p. 713-764.
- Del Razo, L.M., Arellano, M.A. and Cebrian, M.E. (1990) The oxidation states of As in well water from a chronic arsenism area of Northern Mexico. *Environmental Pollution*, v. 64, p. 143-153.
- Demesmay, C. and Olle, M. (1997) Application of microwave digestion to the preparation of sediment samples for arsenic speciation. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, v. 357, p. 1116-1121.
- Driehaus, W., Seith, R. and Jekel, M. (1995) Oxidation of arsenate(III) with manganese oxides in water treatment. *Water Research*, v. 29, p. 297-305.
- Edwards, M. (1994) Chemistry of arsenic removal during coagulation and Fe-Mn oxidation. *Journal. American Water Works Association*, p. 64-78.
- Evangelou, V.P., Seta, A.K., and Holt, A. (1998) Potential role of bicarbonate during pyrite oxidation. *Environmental Science and Technology*, v. 32, p. 2084-2091.
- Evangelou, V.P. and Zhang, Y.L. (1995) A review: pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 25, p. 141-199.
- Fleischer, M. (1983) *Glossary of Mineral Species*. The mineral record Inc., Tucson, Arizona. 202p.
- Förstner, U. (1993) Metal speciation-general concepts and applications. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v. 51, p. 5-23.
- Frank, P. and Clifford, D. (1986) Arsenic(III) Oxidation and Removal from Drinking Water U.S. EPA[Rep.], EPA-600-52-86/021.
- Goldsmith, J.R., Deane, M. Thom, J. and Gentry, G. (1972) Evaluation of health implications of elevated arsenic in well water. *Water Research*, v. 6, p. 1133-1136.
- Harrington, J.M., Middaugh, J.P., Morse, D.L., and Housworth, J. (1978) A survey of a population exposed to high concentrations of arsenic in well water in Fairbanks, Alaska. *American Journal of Epidemiology*, v. 108, p. 377-385.
- Hopenhayn-Rich, C., Biggs, M.L., Fuchs, A., Bergoglio, R., Tello, E.E., Nicolli, H., and Smith, A.H. (1996) Bladder cancer mortality associated with arsenic in drinking water in Argentina *Epidemiology*, v. 7, p. 117-124.
- Irgolic, K.T., Greschong, H. and Howard, A.G. (1995) Arsenic. In *Analyst: the Encyclopedia of Analytical Science Academic*, London.
- Jekel, M.R. (1994) Removal of arsenic in drinking water treatment. In *Arsenic in the Environment, Part I: Cycling and Characterization*, Nriagu, J.O. (ed.), Wiley-Interscience, New York, p. 119-132.
- Johnson, D.L. and Pilson, M.E.Q. (1975) The oxidation of arsenite in seawater. *Environmental Letters*, v. 8, p.

- 157-171.
- Kinniburgh, D.G., Jackson, M.L. and Syers, J.K. (1976) Adsorption of alkaline earth, transition, and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminum. *Soil Science Society of America Journal*, v. 40, p. 796-799.
- Komnitsas, K., Xenidis, A. and Adam, K. (1995) Oxidation of pyrite and arsenopyrite in sulphidic spoils in Lavrion. *Minerals Engineering*, v. 8, p. 1443-1454.
- Korte, N.E. and Fernando, Q. (1991) A review of arsenic(III) in groundwater. *Critical Reviews in Environmental Control*, v. 21, p. 1-39.
- Kreiss, K., Zack, M.M., Feldman, R.G., Niles, C.A., Chirico-Post, J., Sax, D.S., Landrigan, P.J., Boyd, M.H. and Cox, D.H. (1983) Neurologic evaluation of a population exposed to arsenic in Alaskan well water. *Archives of Environmental Health*, v. 38, p. 116-121.
- Kurtio, P., Komulainen, H., Hakala, H. and Pekkanen, J. (1998) Urinary excretion of arsenic species after exposure to arsenic present in drinking water. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 34, p. 297-305.
- Lazaro, I., Gonzalez, I., Cruz, R. and Monroy, M.G. (1997) Electrochemical study of orpiment (As₂S₃) and realgar (As₂S₂) in acidic medium. *Journal. Electrochemical Society*, v.144, p.4128-4132.
- Lin, T-H. and Huang, Y-L. (1998) Arsenic species in drinking water, hair, fingernails, and urine of patients with blackfoot disease. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, v. 53, p. 85-93.
- Manning, B.A., Fendorf, S.E. and Goldberg, S. (1998) Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite: spectroscopic evidence for inner-sphere complexes. *Environmental Science and Technology*, v. 32, p. 2383-2388.
- Manning, B.A. and Martens, D.A. (1997) Speciation of arsenic(III) and As(V) in sediment extracts by high-performance liquid chromatography-hydride generation atomic absorption spectrophotometry. *Environmental Science and Technology*, v. 31, p. 171-177.
- Mariner, P.E., Holzmer, F.J., Jackson, R.E. and Meinardus, H.W. (1996) Effects of high pH on arsenic mobility in a shallow sandy aquifer and on aquifer permeability along the adjacent shoreline, Commencement Bay Superfund Site, Tacoma, Washington. *Environmental Science and Technology*, v. 30, p. 1645-1651.
- Masscheleyn, P.H., Delaune, R.D. and Patrick, Jr. W.H. (1991) Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environmental Science and Technology*, v. 25, p. 1414-1419.
- Matisoff, G., Khourey, C.J., Hall, J.F., Varnes, A.W. and Strain, W.H. (1982) The nature and source of arsenic in northeastern Ohio ground water. *Ground water*, v. 20, p. 446-456.
- McGeehan, S.L. (1996) Arsenic sorption and redox reactions: relevance to transport and remediation. *Journal of Environmental Science and Health. Part A*, v. 31, p. 2319-2336.
- Mok, W.M. and Wai, C.M. (1994) Mobilization of arsenic in contaminated river waters. In *Arsenic in the Environment Part I: Cycling and Characterization*, Nriagu, J.O. (ed.), Wiley, New York, p. 99-118.
- Mok, W.M. and Wai, C.M. (1990) Distribution and mobilization of arsenic species in the Coeur D'Alene River, Idaho. *Environmental Science and Technology*, v. 24, p. 102-108.
- Morrison, G.M.P., Batley, G.E. and Florence, T.M. (1989) Metal speciation and toxicity. *Chemistry of Britain*, v. 25, p. 791.
- Nesbitt, H.W., Muir, I.J. and Pratt, A.R. (1995) Oxidation of arsenopyrite by air and air-saturated, distilled water, and implication for mechanism of oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59, p. 1773-1786.
- Nicoll, H.B., Suriano, J.M., Gomez Peral, M.A., Ferpozzi, L.H. and Baleani, O.A. (1989) Groundwater contamination with arsenic and other trace elements in an area of the Pampa, Province of Cordoba, Argentina. *Environmental geology and Water Science*, v. 14, p. 3-16.
- Nordstrom, D.K. and Munoz, J.L. (1985) *Geochemical Thermodynamics*, p. 477.
- Oscarson, D.W., Huang, P.M., Defosse, C. and Herbillo, A. (1981) Oxidative power of Mn(IV) and Fe(III) oxides with respect to As(III) in terrestrial and aquatic environments. *Nature*, v. 291, p. 50-51.
- Pantsar-Kallio, M. and Manninen, P.K.G. (1997) Speciation of mobile arsenic in soil samples as a function of pH. *Science of the Total Environment*, v. 204, p. 193-200.
- Parks, G.A. (1967) Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxide minerals. *Equilibrium Concepts in Natural Water Systems. Advances in Chemistry Series*, American Chemical Society, Washington D.C., p. 121-160.
- Peterson, M.L. and Carpenter, R. (1983) Biogeochemical processes affecting total arsenic and arsenic species distributions in an intermittently anoxic fjord. *Marine Chemistry*, v. 12, p. 295-321.
- Pierce, M.I. and Moore, C.B. (1980) Adsorption of arsenite on amorphous iron hydroxide from dilute aqueous solution. *Environmental Science and Technology*, v. 14, p. 214-216.
- Puttemans, F. and Massart, D.L., (1982) Solvent extraction procedures for the differential determination of arsenic(V) and arsenic(III) species by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, v. 141, p. 225.
- Richardson, S. and Vaughan, D.J. (1989) Arsenopyrite: a spectroscopic investigation of altered surfaces. *Mineralogical Magazine*, v. 53, p. 223-229.
- Schaufelberger, F.A. (1994) Arsenic minerals formed at low temperatures. In *Arsenic in the Environment Part I: Cycling and Characterization*, Nriagu, J.O. (ed.), John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 403-415.
- Singer, P.C. and Stumm, W. (1970) Acid mine drainage: the rate-determining step. *Science*, v. 167, p. 1121-1123.
- Smedley, P.L., Edmunds, W.M. and Pelig-Ba, K.B. (1996) Mobility of arsenic in groundwater in the Obuasi gold-mining area of Ghana: some implications for human health. In *Environmental Geochemistry and Health* Appleton, J.D., Fuge, R., and McCall, G.J.H. (eds.). Geological Society Special Publication, No. 113, London, p. 163-181.

- Smith, J.D. (1973) Arsenic, Antimony and Bismuth. In Comprehensive Inorganic Chemistry Volume 2, Pergamon Press, p. 580-683.
- Soto, E.G., Rodriguez, E.A., Rodriguez, D.P. Mahia P.L., and Lorenzo, S.M. (1994) Extraction and speciation of inorganic arsenic in marine sediments. *Science of the Total Environment*, v. 141, p. 87-91.
- Sun, X. and Doner H. (1998) Adsorption and oxidation of arsenite on goethite *Soil Science*, v. 163, p. 278-287.
- Takamatsu, T., Kawashima, M. and Koyama, M. (1985) The role of Mn^{2+} -rich hydrous manganese oxide in the accumulation of arsenic in lake sediments. *Water Research*, v. 19, p. 1029-1032.
- Thornton, I. and Farago, M. (1997) The geochemistry of arsenic. In *Arsenic: Exposure and Health Effects*, p. 1-2.
- Tseng, W.P. (1977) Effects and dose-response relationships of skin cancer and blackfoot disease with arsenic. *Environmental Health Perspectives*, v. 19, p. 109-119.
- Wauchope, R.D. (1975) Fixation of arsenical herbicides phosphate, and arsenate in alluvial soils. *Journal of Environmental Quality*, v. 4, p. 355-358.
- Webb, J.L. (1966) *Enzyme and Metabolic Inhibitors*, Vol. 3, Academic Press, New York, chap. 6.
- Welch, A.H., Lico, M.S., and Hughes, J.L. (1988) Arsenic in ground water of the western United States. *Ground Water*, May-June, p. 333-347.
- Whanger, P.D., Weswig, P.H., and Stoner, J.C. (1977) Arsenic levels in Oregon waters. *Environmental Health Perspectives*, v. 19, p. 139-143.
- Williams, M., Fordyce, F., Pajitrapaporn, A. and Charoenchaisri, P. (1996) Arsenic contamination in surface drainage and groundwater in part of the southeast Asian tin belt, Nakhon Si Thammarat Province, southern Thailand. *Environmental Geology*, v. 27, p. 16-33.

2005년 8월 9일 원고접수, 2005년 9월 7일 게재승인.