

6가 크롬 오염 지하수 수질의 계절변화와 자연저감 가능성

전철민¹ · 안주성¹ · 노열^{2*} · 이성근³ · 서현희² · 김구영¹ · 고동찬¹ · 손영철⁴ · 김지욱⁴

¹한국지질자원연구원 지구환경연구본부, ²전남대학교 자연과학대학 지구환경과학부,

³충북대학교 자연과학대학 생명과학부, ⁴한국수자원공사

Seasonal Variation of Cr(VI)-contaminated Groundwater Quality and the Potential for Natural Attenuation

Chul-Min Chon¹, Joo Sung Ahn¹, Yul Roh^{2*}, Sung-Keun Rhee³, Hyunhee Seo², Gue-Young Kim¹, Dong-Chan Koh¹, Young-Chul Son⁴ and Ji-Wook Kim⁴

¹Geologic Environment Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon, 305-350, Korea

²Faculty of Earth Systems and Environmental Sciences, Chonnam National University, Gwangju, 500-757, Korea

³School of Life Sciences, Chungbuk National University, Cheongju, 361-763, Korea

⁴Korea Water Resources Corporation, Daejeon, 306-711, Korea

The Cr(VI) concentrations at the shallow aquifer well (MPH-0-1) of the Moonpyung groundwater monitoring station were in the range of 0.5 to 3.1 mg/L exceeding 10 to 62 times the guideline for drinking-water quality, indicating continuous contamination. However, Cr was not detected at the deep bedrock well and the other subsidiary monitoring wells except for MPH-1 and 6. Cross-correlation analyses were conducted for rainfall and groundwater level time series, resulting in the mean time of recharge after precipitation events to be 5.6 days. For rainy season, the water level was raised and the Cr(VI) concentration was several times lower than that during dry season at well MPH-0-1 well. Correlation of the Cr(VI) concentration with the groundwater-level showed that the Cr(VI) reduction was closely related with the groundwater-level rise in the well. However, the groundwater level rise during high water season induced the lateral migration of the Cr(VI)-contaminated groundwater at well MPH-4. We enriched and isolated a chromium reducing bacteria, *Enterobacter aerogenes*, from the Cr(VI)-contaminated groundwater in the wells MPH-0-1 and MPH-1. The bacteria may play an important role for immobilizing Cr(VI) in the Cr(VI)-contaminated groundwater. Therefore, the migration of the contaminant (Cr(VI)) must have been restricted because of the natural attenuation by microbial reduction of Cr(VI) in the groundwater. This research suggests that the bioremediation of the Cr(VI)-contaminated groundwater by the indigenous bacteria may be feasible in the Cr(VI) contaminated groundwater.

Key words : groundwater contamination, hexavalent chromium, metal-reducing bacteria, natural attenuation

국가 지하수 관측망인 대전(문평)관측소 및 주변 보조관측점 지하수 수질을 6개월간 관측한 결과, 관측소 층적관정(MPH-0-1)에서 6가 크롬이 0.5-3.1 mg/L의 범위로 검출되어 수질기준의 10-62배를 초과하는 오염이 지속되고 있었다. 또한 하천 방향에 위치한 두 관정(MPH-1과 MPH-6)에서 6가 크롬이 0.1 mg/L 이하로 검출되어 미세한 오염 확산의 징후가 나타났다. 동일기간 지하수 수위 및 강우 관측자료의 시계열분석 결과 6개 관측점에서의 지하수위는 강우에 대하여 평균 5.65일 후에 최대값을 보였다. 시기별 강우/수위 변화와 6가 크롬 농도의 변화를 통하여 강우 반응에 의한 수위상승이 관측소 층적관정의 6가 크롬 농도 감소와 밀접한 관련이 있는 것으로 파악되었다. 이와 더불어 지하수 내 미생물의 종류 및 다양성을 분석하였으며, 6가 크롬으로 오염된 대전문평지역 지하수(MPH-0-1과 MPH-1 관정)에서 크롬환원 미생물인 *Enterobacter aerogenes*을 분리 배양하였다. 따라서 유기물, 광물 등의 토양 및 대수층 매질에 의한 6가 크롬 저감뿐만 아니라 이 토착 미생물에 의한 크롬 오염 지하수의 자연저감이 실제 진행되고 있음을 확인할 수 있었다. 향후 이 미생물의 활성화에 대한 심도 있는 연구를 통하여, 크롬오염 지하수의 저감 및 정화 기술의 개발과 적용에 활용할 수 있을 것으로 기대한다.

주요어 : 지하수 오염, 6가 크롬, 금속환원 미생물, 자연 저감

*Corresponding author: rohy@chonnam.ac.kr

1. 서 론

6가 크롬(Cr(VI))은 용해성, 이동성, 독성, 생체이용률 등이 가장 큰 크롬의 산화상태이다. 6가 크롬을 과다 섭취할 경우 인간에게 치명적인 유력 발암물질로 알려져 있다(US Department of Health and Human Service, 2000). 또한, 6가 크롬은 많은 종류의 식물과, 수중 동물 및 박테리아 등에 독성이 있는 것으로 보고되었다(USEPA, 1985). 3가 크롬(Cr(III))에 비해 6가 크롬은 비오염도양 및 자연상태로는 거의 나타나지 않으나 산업적으로 매우 광범위하게 사용되기 때문에 환경오염물질로 잘 알려져 있다. 미국의 경우 대표적인 6가 크롬 화학종인 크롬산염은 Superfund site의 20대 관심 대상 오염물질로 평가되고 있다(USEPA, 1993). 6가 크롬은 제올라이트에 의한 흡착, 이온교환 등의 물리적 방법이나(Campos *et al.*, 2007; Galan *et al.*, 2008; Li, 2004), 황산철, 이산화황, 이황산나트륨 등의 환원제를 이용하여 상대적으로 비독성인 3가 크롬으로 침전시키는 화학적 방법(Guha and Bhargava, 2005)으로 제거된다. 또한 최근 많은 연구자들은 0가 철(zero-valent iron) 및 2가 철(Fe(II))이나 황철석, 흑운모 등의 2가 철을 함유한 다양한 자연 및 합성 광물의 환원반응을 통하여 상대적으로 무독성이며 이동성이 낮은 3가 철로 환원시키는 연구를 진행하고 있다(Buerge and Hug, 1999; Chon *et al.*, 2006, 2007; Legrand *et al.*, 2004; Pettine *et al.*, 1998; Pratt *et al.*, 1997; Schlautman and Han, 2001; Seaman *et al.*, 1999; Singh and Singh, 2003; Xu and Zhao, 2007). 6가 크롬은 또한 생물축적, 생물흡착, 생물전환 등의 생물학적 방법 등으로 제거될 수 있다(Iyer *et al.*, 2004; Daulton *et al.*, 2007; Zakaria *et al.*, 2007). 6가 크롬은 지표환경에서 자연저감되기도 하는데, 토양에서는 유기물에 의해 자연적으로 저감된다고 보고된 바 있으며(Eary and Rai, 1991; Sharma and Forster, 1993; Anderson *et al.*, 1994; Kozuh *et al.*, 2000; Bolan *et al.*, 2003), 지표환경에서 존재하는 철산화물, 흑운모, 황철석 등의 함철광물에 의한 환원, 흡착, 침전 등의 개별적 반응과정을 통하여 자연저감(Natural attenuation, NA)된다는 것이 확인되었다(Nikolaidis *et al.*, 1994; Mattuck and Nikolaidis, 1996; Masscheleyn *et al.*, 1992). 그러나 지하수-토양계에서는 6가 크롬의 자연저감 반응과정은 위 반응요소들이 복합적으로 중첩되어있기 때문에 개별적인 반응과정 요소들을 분리하여 평가하기가 매우 어렵다. 따라서 복합적 분석기

법을 활용하여 6가 크롬 자연저감에 미치는 부지종속적인 조건들을 분석함으로써 일련의 복합적인 자연저감 반응과정들을 정량화시키려는 노력이 있어왔다(Friedly *et al.*, 1995; James, 2001; Jardine *et al.*, 1999; Palmer and Wittbrodt, 1991; Palmer and Puls, 1994). 또한 특정 오염부지에서 자연저감의 능력 및 반응속도를 정량화함에 있어서 지하수의 대수층 자체의 자연저감능력과 반응속도의 한계를 고려해야하기 때문에 지하수 유동계 및 대수층의 특성평가가 매우 중요한 요소가 된다. 현재도 이러한 복합반응과정들을 정량적으로 분리하고 평가하는 연구들은 매우 중요한 과제가 되고 있으며, 이와 더불어 6가 크롬 자연저감의 총체적인 반응속도 및 능력을 평가하고 결정하려는 시도가 최근에 보고되고 있다(Henderson, 1994; Hellerich *et al.*, 2005, 2008).

국가지하수관측망의 하나인 대전(문평) 관측소는 대전 3·4산업단지내 폐수종말처리장에 위치하며 1998년 설치된 이래 연 2회 정기수질검사에서 6가 크롬이 1999년에 0.53 mg/L가 총적층 관정에서 검출되기 시작하여 최고 6.008 mg/L(2003년 하반기)까지 검출되는 등 2005년까지 매년 생활용 수질기준(0.05 mg/L)을 수십~수백 배 초과하여 검출되고 있다. 이에 2006년 한국지질자원연구원은 관측소 주변에 보조관측정 5개 지점을 추가로 설치하여 6가 크롬 오염 현황을 파악하고 그 확산 여부를 평가하였다(건설교통부, 수자원공사, 한국지질자원연구원, 2006; 전철민 등, 2007). 그 결과 오염원을 관측소에 인접한 불량매립 산업폐기물로 추정하였으나 그 실체를 규명하지는 못하였다. 또한 관측소 총적층에서 6가 크롬 오염이 지속되고 있으며 토양 및 대수층 매질에 의한 6가 크롬의 자연저감이 이루어짐으로서 그 확산은 제한받고 있음을 확인하였다. 본 연구에서는 대전(문평)관측소 및 주변 보조관측정을 활용하여 수질 및 수위의 장기 모니터링을 실시하였다. 본 연구의 목적은 정기 수질/수위 관측을 통해 6가 크롬 오염 지하수의 오염 현황 및 확산의 주기적 변화를 파악하는 것이다. 또한 이 부지에서 6가 크롬의 주기적 변화에 미치는 개별적 요소들을 규명함으로써 오염 관정 및 주변에서 발생하는 자연저감 인자의 특성을 평가함으로써 정화기술의 개발 및 평가를 위한 기반 자료를 생산하고자 하였다.

2. 연구방법

본 연구에서는 6가 크롬의 오염 범위 및 확산의 정

도를 파악하기 위하여 국가지하수관측망인 문평관측소 및 주변 보조 관측정을 활용하였으며 그 위치 및 제한은 기존 연구와 동일하다(전철민 등, 2007). 보조 관측정은 관측소 층적층 관정(MPH-0)을 중심으로 반경 200 m 내외의 범위에 설치하였다. 신규로 굴착한 5개 시추공(MPH-1, 2, 3, 4, 6)과 기존의 층적층 관정 2개소(MPH-5, 7)를 관측정으로 활용하였다. 내경이 200 mm이고 굴착심도가 72 m인 문평관측소 암반관정을 제외하면 문평관측소 층적층 관정 및 보조 관측정들의 내경은 모두 50 mm이고, 굴착 심도는 20 m 정도이다. 보조 관측정에서 초기에 관찰된 층적층지하수의 수위 심도는 지표하 6.79~8.05 m 범위를 보였다.

조사지역에서의 지하수유동 특성 및 수위영향 관계 등을 파악하기 위해 보조 관측정에서 2007년 4월 6일부터 9월 28일까지 수위를 관측하였다. 수위 관측은 자동수위계측기(van Essen Instrument 회사의 Diver)를 이용하였으며, 관측 주기는 30분 간격이었다. 자동수위계측을 위해 관측소 암반관정(MPH-0-0) 및 층적관정(MPH-0-1), 5개의 보조 관측정(MPH-1, 2, 3, 4, 6)에 자동수위계측기를 설치하였다.

수질분석은 대전(문평) 관측소 암반 및 층적층 관정(MPH-0-0, MPH-0-1) 2개소, 신규 시추공 5개소(MPH-1, MPH-2, MPH-3, MPH-4, MPH-6), 그리고 기존 관정 2개소(MPH-5, MPH-7)를 대상으로 지하수 시료를 채취하여 실시하였다. 수질관측은 2주~3주 간격으로 수행되었는데 9개 지점의 지하수 시료에 대하여 pH, 온도, EC, Eh, DO, 알칼리도가 현장에서 측정되었으며, 주요 양이온/음이온과 미량원소에 대한 분석이 실험실에서 이루어졌다. 주요 양이온 및 음이온은 이온크로마토그래피(Dionex ICS 1500 system)로 분석하

였다. 시료 내의 6가 크롬은 HACH 회사 UV-VIS 분광기(Portable Spectrophotometer, DR/2400)를 이용하여 s-diphenyl carbazide 방법으로 분석하였다.

이와 더불어, 지하수 내 미생물의 다양성 및 군집특성 분석을 위하여 미생물 조성에 대한 분석을 실시하였다. 6가 크롬 오염이 지속되고 있는 관측소 층적관정(MPH-0-1)과 확산의 징후를 보이는 MPH-1 관정을 대상으로 총 2회에 걸쳐 1차는 2007년 6월 1일과 2차는 2007년 8월 27일 지하수 시료채취가 이루어졌다. 채취된 시료는 현장에서 멸균된 2L 실험병에 넣어 냉장 보관되었다. 분자생태학적인 접근법인 16S rRNA gene - PCR - DGGE 방법을 이용하여 MPH-0과 MPH-1 관정의 지하수 시료에 존재하는 대표적인 미생물 조성을 파악하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 수위 관측

보조관측정 중 MPH-6은 상시 양수펌프 설치로 인해 4월 11일 이후 수위자료를 확보하지 못했으며 기타 관정에서는 4월 6일부터 9월 28일까지의 수위관측자료를 확보하였다. 관측소의 암반 및 층적 관정에서는 4월 30일부터 9월 28일까지의 수위관측자료를 취득하였다. 보조관측정에서의 지하수위는 MPH-1의 경우 22.83~25.22 m(평균 23.42 m), MPH-2의 경우 21.74~23.98 m(평균 22.44 m), MPH-3의 경우 23.16~25.22 m(평균 23.68 m), MPH-4의 경우 22.99~25.09 m(평균 23.52 m), MPH-6의 경우 22.59~22.84 m(평균 22.66 m) 범위로 관측되었다(Fig. 1). 대전(문평) 관측소 층적층 관정에서 관측된 지하수위는 23.12~25.17 m(평균

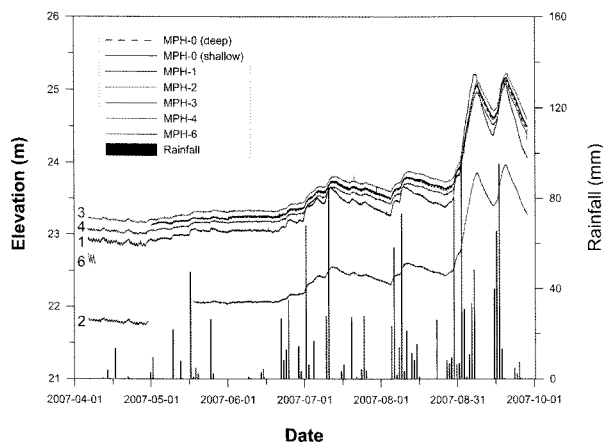


Fig. 1. Variations of half-hourly groundwater level and daily rainfall at the monitoring wells.

23.68 m) 범위로서 관측소를 중심으로 남서쪽에 있는 MPH-3의 수위보다 낮고, 북동쪽에 있는 MPH-4의 수위보다 높은 상태를 보였다. 관측소의 암반관정의 수위는 충적관정의 수위와 거의 동일한 변화를 보이고 있는 것이 특징이다.

관측기간 중에는 수위가 전반적으로 상승하는 추세를 보이는데, 6월 하순부터 시작되는 주요 강우에 대하여 즉각적인 강우 반응을 보이는 것이 특징이다. 특히 8월 말부터 9월의 집중 강우에 대하여 수위가 즉각 반응하여 1m 이상의 상대적으로 매우 큰 수위상승을 보이고 있다. 전반적으로 MPH-1, MPH-3, MPH-4와 대전(문평) 관측소 총적층 관정의 수위는 약 10cm의 내외의 수위 차이를 보일 뿐 4개 관측정에서의 수위변동 추세는 거의 동일함을 볼 수 있다. MPH-6 관측정은 이들 4개 관측정보다 북서측에 위치하는 것으로서 전반적인 수위는 수 십 cm 이상 낮게 관측되었다. MPH-2 관측정은 가장 낮은 수위 상태를 유지하였으나, 전반적인 수위변동 양상은 관측소 주변의 4개 관측정 수위변동 양상과 매우 유사함을 보였다. MPH-2 관정의 상대적으로 낮은 수위는 인접한 깊이 15m 이상의 폐수유입 반응조의 영향으로 판단된다. 수위만으로 지하수 흐름을 판단할 때 금강으로 향하는 북동 방향(MPH-3 대전(문평) 관측소 총적층 MPH-4 MPH-2)과 갑천으로 향하는 북서 방향(MPH-3 MPH-1 MPH-6)으로 지하수가 유동하고 있는 것으로 판단된다.

3.2. 시계열분석

연구시험 지역인 문평지구에서 강우 및 지하수위에 대한 특성을 이해하기 위해 이들 자료에 대한 자기상관함수 및 교차상관 분석을 실시하였다. 강우자료는 대전 구죽(648) 지역에 설치되어 있는 자동기상관측시스템(AWS)의 자료를 이용하였으며, 지하수위 자료는 자동수위관측장비로 관측한 자료를 이용하였다. 분석을 위해 2007년 5월 1일부터 9월 28일까지 약 5개월간 강우량 및 지하수위 자료에 대해 살펴보았다. 모든 자료는 30분 간격의 측정 자료이다. 강우자료에 대한 자기상관함수를 살펴보면 약 40일 만에 상관계수가 급격히 감소하며, 이와 같이 상관계수가 빨리 0의 값에 도달하는 것은 강우의 상관특성이 낮음을 의미한다(Fig. 2a). 반면 지하수는 상당한 시간동안 양의 값을 가지는 것을 알 수 있다(Fig. 2b). 대체로 6개 관측정에서 유사한 경향을 보이고 있으며, 이는 강우와 같은 영향에 유사하게 반응함을 의미한다. 강우에 의한 지하수위 반응을 살펴보기 위해 교차상관분석을 실시하였다. 분석

결과 6개 관측정에서의 지하수위는 강우에 평균 5.65 일 후에 최대값을 보였다. 교차상관분석 결과를 정리하면 Fig. 2c와 Table 1과 같다.

지속적으로 높은 함량의 6가 크롬이 검출되는 MPH-0-1(문평관측소 총적층관정)의 지하수위와 6가 크롬 농도와의 상관관계를 파악해보기 위하여 선행강우를 감안한 5일의 누적강우량과 지하수위 및 6가 크롬 농도를 Table 2에 정리하였으며 그 상관관계를 Fig. 3에 도시하였다. 누적강우량과 6가 크롬 농도의 상관계

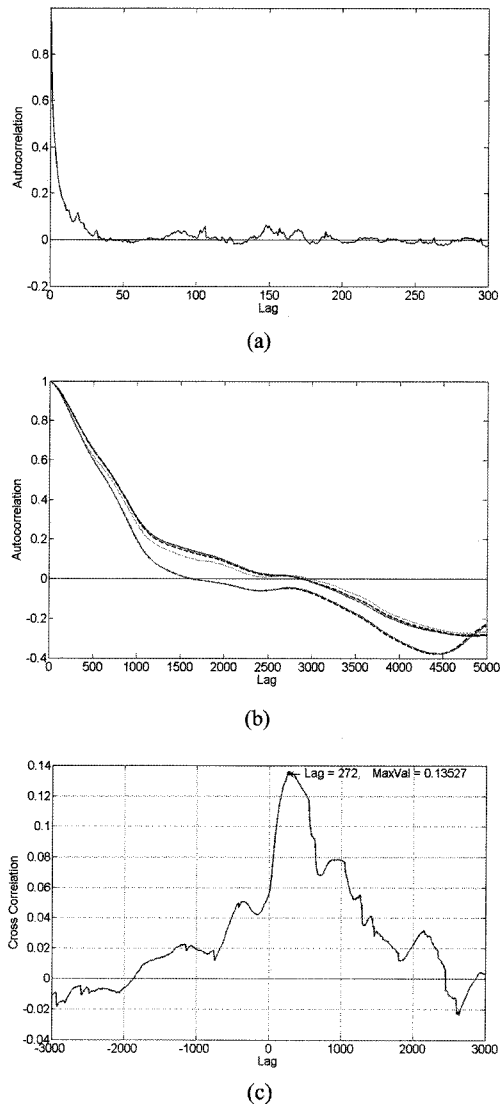


Fig. 2. Autocorrelation functions for rainfall (a) and groundwater time series (b). Cross correlation between the groundwater level and rainfall at MPH-0-1 is shown in (c).

Table 1. Results of the cross correlation between rainfall and groundwater level time series at the monitoring wells

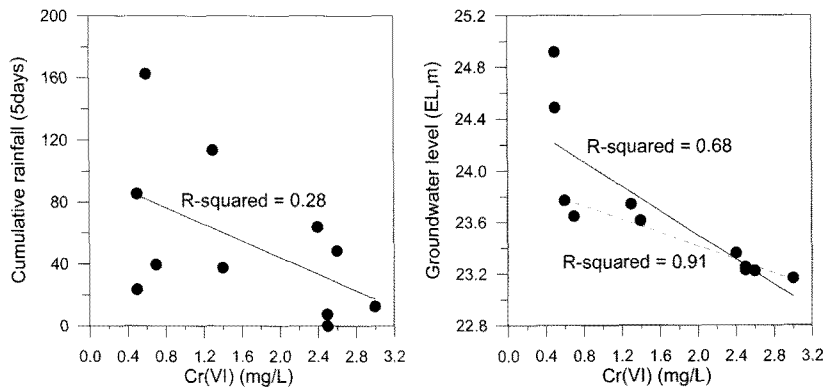
Well no.	Time lag	Maximum cross correlation
MPH-0-0	245 (5.10 days)	0.13
MPH-0-1	272 (5.67 days)	0.14
MPH-1	237 (4.94 days)	0.15
MPH-2	271 (5.65 days)	0.13
MPH-3	330 (6.87 days)	0.13
MPH-4	271 (5.65 days)	0.14

※ Significant correlation at the 95% confidence level are greater than 0.02.

Table 2. Cumulative rainfall, groundwater level and Cr(VI) concentrations at each sampling time in the MPH-0-1

Date	Cumulative rainfall (mm)	Groundwater level (m, elevation)	Cr(VI) (mg/L)
2007. 4. 6			3.10
2007. 5. 4	12.5	23.163	3.00
2007. 5. 18	48.5	23.221	2.60
2007. 6. 1	0.0	23.227	2.50
2007. 6. 15	7.5	23.250	2.50
2007. 6. 29	64.0	23.360	2.40
2007. 7. 13	113.5	23.741	1.30
2007. 7. 27	37.5	23.612	1.40
2007. 8. 10	162.5	23.771	0.60
2007. 8. 27	39.5	23.648	0.70
2007. 9. 10	85.5	24.918	0.50
2007. 9. 28	23.5	24.488	0.50

※ Cumulative rainfall is rainfall cumulated within 5.65 days of previous rain event.

**Fig. 3.** Correlation coefficients of cumulative rainfall and groundwater level versus Cr(VI) concentrations at the MPH-0-1.

수는 R-squared=0.28로서 낮은 값을 보이지만 지하수 위와 6가 크롬 농도의 상관계수는 R-squared=0.68로서 상대적으로 높은 값을 보이며 특히 풍수기 수위상승 이후 일정 농도(약 0.5 mg/L)로 유지되기 전까지는 매우 높은 음의 상관계수(R-squared=0.91)를 보이고 있다. 따라서 6가 크롬 농도가 5일간의 선행 누적 강우량에는 직접적인 관련이 없지만, 분석 기간동안 MPH-0-1 관정에서 보이는 6가 크롬 농도의 감소는 지하수위의 상승과 밀접한 연관이 있다고 판단된다.

3.3. 수질 관측

2007년 4월 6일부터 2007년 9월 28일 까지 약 6개월간 2-3주 간격으로 총 12회의 지하수 시료채취를 수행하였다. 전기전도도는 MPH-0-0(문평관측소 암반 관정)에서 328~473 $\mu\text{S}/\text{cm}$, MPH-0-1(문평관측소 총적 관정)에서 398~581 $\mu\text{S}/\text{cm}$, MPH-1에서 309~563 $\mu\text{S}/\text{cm}$, MPH-2에서 663~912 $\mu\text{S}/\text{cm}$, MPH-3에서 348~484 $\mu\text{S}/\text{cm}$, MPH-4에서 324~527 $\mu\text{S}/\text{cm}$, MPH-5에서 352~543 $\mu\text{S}/\text{cm}$, MPH-6에서 493~656 $\mu\text{S}/\text{cm}$, MPH-7에서 455~738 $\mu\text{S}/\text{cm}$

의 범위를 보이며 일반 지하수에 비하여 높은 값을 보인다. 특별히 폐수 유입조가 인접한 MPH-2 관정에서의 전기전도도가 매우 크게 나타났다.

수소이온농도(pH)는 MPH-0-0에서 6.32~7.16, MPH-0-1에서 5.88~6.61, MPH-1에서 6.27~6.73, MPH-2에서 6.09~7.81, MPH-3에서 6.04~7.14, MPH-4에서 6.02~6.65, MPH-5에서 5.80~6.69, MPH-6에서 6.20~6.66, MPH-7에서 6.16~7.10의 범위를 보인다.

용존산소(DO)는 MPH-0-0에서 1.13~6.06 mg/L, MPH-0-1에서 2.43~4.57 mg/L, MPH-1에서 1.18~3.73 mg/L, MPH-2에서 3.50~5.04 mg/L, MPH-3에서 2.31~4.94 mg/L, MPH-4에서 3.32~4.97 mg/L, MPH-5에서 0.80~3.70 mg/L, MPH-6에서 1.43~8.65 mg/L, MPH-7에서 0.73~3.18 mg/L의 범위를 보인다.

Eh는 MPH-0-0에서 201~299 mV, MPH-0-1에서 260~328 mV, MPH-1에서 253~334 mV, MPH-2에서 223~349 mV, MPH-3에서 258~386 mV, MPH-4에서 312~485 mV, MPH-5에서 105~157 mV, MPH-6에서 249~339 mV, MPH-7에서 232~322 mV의 범위를 보인다.

수질분석 결과, 문평관측소 암반관정인 MPH-0-0의 수질 유형은 Ca-HCO₃형으로 나타났다. 층적관정 중에서 MPH-1, 6, 7 관정 역시 수질 유형은 Ca-HCO₃형이 주를 이루었다. 6가 크롬이 다량 검출되고 있는 문평관측소 층적관정인 MPH-0-1을 비롯하여 MPH-3, 4, 5 관정은 주요 수질 유형이 Ca-HCO₃(Cl)형으로 나타났으며 MPH-4번공은 Ca-HCO₃(SO₄)형이 주요 수질 유형으로 파악되었다. 폐수 유입조가 인접한 MPH-2 관정 시료의 주요 수질 유형은 Ca(Na)-Cl(HCO₃)형으로 나타나는데 이는 폐수 유입조에 의한 직접적인 오염 영향을 받고 있음을 반영하고 있다(Fig. 4). 층적관정들을 세 그룹으로 구분하면 Type I은 6가 크롬 오염 관정인 MPH-0-1을 기준으로 상대적으로 수두가 낮은 갑천 방향의 관정에 해당하는 MPH-1, 6, 7의 Ca-HCO₃형, Type II는 MPH-0-1을 포함하여 상대적으로 수두가 높은 지역에 해당하는 MPH-3, 4, 5의 Ca-HCO₃(Cl)형(Ca-HCO₃(SO₄)형 포함), Type III는 폐수 유입조의 직접적인 영향을 받는 MPH-2의 Ca(Na)-Cl(HCO₃)형에 해당된다.

질산성질소의 함량은 전체적으로 1.5~79.3 mg/L의 넓은 범위를 보이는데, MPH-0-0에서 1.5~17.2 mg/L, MPH-0-1에서 27.5~35.8 mg/L, MPH-1에서 12.3~28.8 mg/L, MPH-2에서 41.4~74.7 mg/L, MPH-3에서 24.8~79.3 mg/L, MPH-4에서 12.3~41.3 mg/L, MPH-5에서

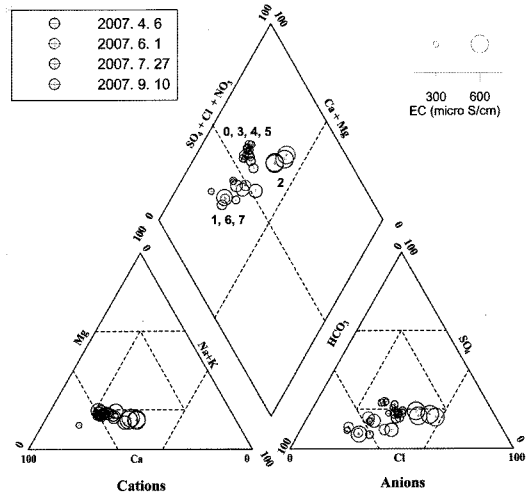


Fig. 4. Piper diagram for all wells sampled for this research at some sampling time. EC concentration is represented on a proportional scale relative to the sizes of the circles shown in the legend.

27.4~37.5 mg/L, MPH-6에서 18.0~34.4 mg/L, MPH-7에서 15.9~26.2 mg/L의 범위를 보인다. 대전(문평) 관측소 암반 관정(MPH-0-0)에서만 비교적 낮은 수치를 보였으나, 모든 층적관정들에서 수질기준인 10 mg/L를 초과하여 최고 79.3 mg/L의 높은 질산성질소 함량을 보였다. 특히 폐수 유입조 인근의 MPH-2 관정에서 높은 범위의 질산성질소가 검출되었다. 불소 함량은 0.0~0.6 mg/L로 매우 낮은 값을 보여 전형적인 천부지하수의 특성을 반영하였다.

대전(문평) 관측소 층적층 관정(MPH-0-1)에서는 6가 크롬이 함량 0.5~3.1 mg/L 범위로 검출되어 수질기준의 10-62배를 초과하는 것으로 나타났다(Fig. 5a). 기타 관측정의 시료에서는 대부분 6가 크롬이 기기검출 한계인 0.01 mg/L 이하로 나타났으나 관측소를 기준으로 지하수 유동방향이 북서(갑천 방향)인 지점에 설치된 보조관측정 MPH-1과 MPH-6의 경우 각각 0-0.08, 0-0.10 mg/L 범위로 검출되었다(Fig. 5b와 5c). 이는 6가 크롬의 수질기준인 0.05 mg/L를 초과하는 함량으로서 미세한 확산이 있음을 확인할 수 있었다.

6가 크롬이 검출된 MPH-0-1, MPH-1, MPH-6 관정의 수위변동 및 강우와 6가 크롬 농도 변화의 관계를 파악하기 위해서 시료 채취 시기, 6가 크롬 농도, 강우량, 지하수위를 함께 도시하였다(Fig. 5). 관측소 층적관정인 MPH-0-1에서는 강우에 의한 즉각적 수위 반응 및 수위 상승과 6가 크롬 농도의 감소가 매우 밀접한 관련이 있음을 보여주고 있다(Fig. 5a). 특히 7

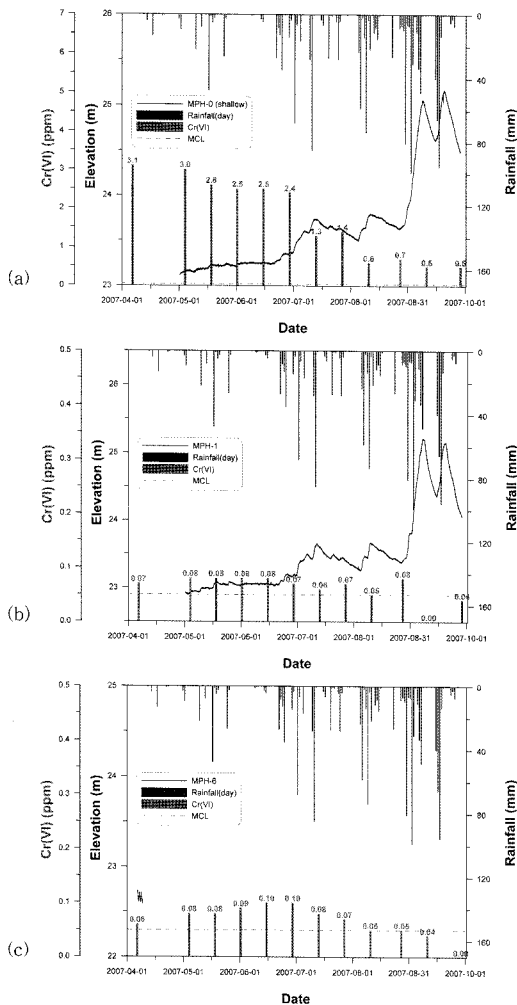


Fig. 5. Variations of half-hourly groundwater level and daily rainfall at the MPH-0 (a), MPH-1 (b) and MPH-6 (c). Vertical bar (red) represents the Cr(VI) concentration at each sampling time.

월 초, 8월 초, 9월의 집중 강우 시 6가 크롬 농도가 뚜렷이 감소되고 있음을 알 수 있다. 이는 강우 반응으로 인한 수위상승으로 일시적인 희석 및 확산에 의한 결과로 판단된다. 그러나 계절에 따른 EC 및 주이온의 수질변화가 크지 않기 때문에 이러한 희석 및 확산의 기작으로만 풍수기 때의 6가 크롬 농도 감소를 설명할 수 없다. 지하수-토양계의 6가 크롬 자연저감 기작은 지하수 및 토양계에 존재하는 금속산화물, 광물, 유기물, 미생물 등에 영향을 받는 흡착, 환원, 침전 등의 다양한 반응요소들의 복합적 반응과정으로 구성되어 있기 때문이다. 또한 이러한 자연저감에 기여하는 반응과정은 복합적으로 중첩되어있기 때문에 개별

적인 반응과정 요소들을 분리하여 평가하기가 매우 어렵다. 이와 더불어 지하수 오염부지에서 자연저감의 능력 및 반응속도를 정량화함에 있어서 대수층 자체의 자연저감능력과 반응속도의 한계를 고려해야하기 때문에 지하수 유동계 및 대수층의 특성평가가 매우 중요한 요소가 된다(Hellerich *et al.*, 2005, 2008). 전철민 등(2007)의 이전 연구에서는 동 연구지역 토양 및 대수층 매질의 6가 크롬의 환원능, 즉 자연저감능을 분석하고 확인하였으며, 그 자연저감능은 유기물 함량과 관련이 있음을 제시하였다. 또한 유기물 이외에 매질을 구성하는 광물 및 토착 금속환원 미생물에 의한 6가 크롬 자연저감이 복합적으로 작용할 가능성에 대하여 토의하였다. 따라서 본 연구에서는 기존 연구에서 확인하지 못한 크롬 환원 미생물의 존재 가능성 확인을 위하여 분자미생물학적 분석을 수행하였으며, 그 결과는 다음 절에서 자세히 기술하였다. MPH-1과 MPH-6에서는 이러한 강우 및 수위변동과 6가 크롬 농도 간에 뚜렷한 상관관계를 파악할 수는 없었으나 9월의 집중 강우 시 크게 상승한 수위변화와 함께 농도의 미세한 감소 및 불검출 결과를 보여주었다. MPH-0-1의 관측소 총적관정에서 보이는 6가 크롬 농도의 감소 추세가 강우량이 감소하는 10월 이후에도 지속되거나 반동할지의 여부를 확인하기 위하여 1년 단위 이상의 장기 수질/수위 모니터링이 필요할 것으로 판단된다.

크롬 및 6가 크롬의 공간적 분포를 살펴보기위하여 주요 시기별 농도 분포를 Fig. 6에 도시하였다. 2006년 10월 13일 자료에 의하면 총 크롬의 농도는 관측하고 있는 모든 관정에서 수~수십 ppb 정도의 수준으로 검출되었으며 문평관측소 총적관정(MPH-0-1)에서는 3400ppb가 검출되었다. 중성 및 약산성의 pH 조건에서 용존상태의 크롬은 검출되지 않는 것이 일반적이거나 문평 폐수종말처리장 내 및 인근 관측정에서 검출되는 총 크롬 농도로 추정할 때 이 지역 총적지하수계에 크롬 오염이 이미 광범위하게 확산되었음을 추정할 수 있다. 본 연구를 통해 수행된 6가 크롬의 지속적인 관측 결과를 살펴보면 갈수기(2007년 6월 1일)에 MPH-0-1관정에 한정되어 검출되던 6가 크롬이 강우가 많아 지하수위가 수 m 상승한 시기(2007년 7월 27일, 2007년 9월 10일)에 주변으로 확산이 발생하고 있었다. 특히 이러한 풍수기에는 농도가 제일 높은 MPH-0-1 관정의 6가 크롬 농도는 0.5 mg/L 정도로 급격히 감소하는 반면에 하천방향의 관측소 인근 관정 MPH-1, MPH-4, MPH-6에서 수질기준인 0.05 mg/L를 초과하

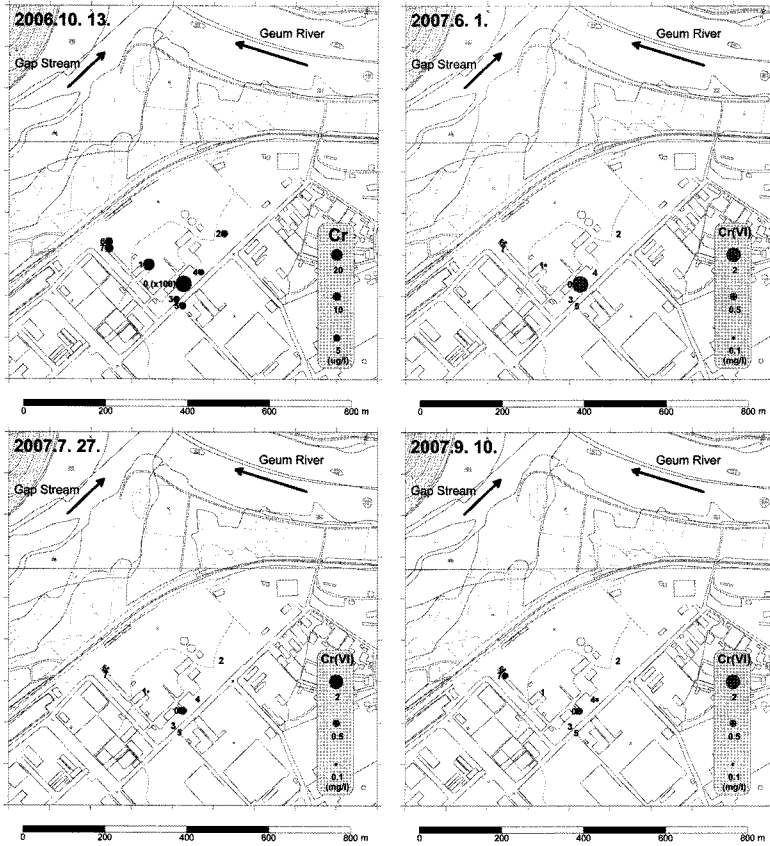


Fig. 6. Distribution of total Cr and Cr(VI) concentrations at some sampling time in the monitoring wells.

는 수준의 6가 크롬이 검출되었다. 이는 강우-수위상승에 의한 희석효과, 매질 등에 의한 자연저감능에 비하여 지하수계의 유동속도 및 유동량이 상대적으로 크게 증가하여 6가 크롬의 확산을 초래한 것으로 판단된다. 관측소 증적관정(MPH-0-1)으로부터 지하수유동방향(감천방향)에 인접한 MPH-1과 MPH-6 관정, 금강방향의 MPH-4 관정에서 0.1 mg/L 수준의 농도로 오염 확산의 징후가 관찰되었다. 그러나 6가 크롬 오염 관정인 MPH-0-1(문평관측소 증적관정)의 6가 크롬 농도가 가장 높은 갈수기(4월-6월초)나 상대적으로 그 농도가 낮아진 풍수기(7월-9월)의 경우 모두가 인접한 MPH-1, MPH-4, MPH-6 관정에서 0.1 mg/L 수준의 농도로 크게 저감되어 나타나며 기타 관정에서는 지속적으로 검출되지 않았다. 이렇게 계절변화와 관계없이 MPH-0-1 인근관정에서 6가 크롬 농도가 불검출 또는 매우 낮은 수준으로 나타나는 것은 크롬오염 지하수의 대수층 매질에 의한 자연저감이 지속적으로 진행되고 있음을 암시한다.

3.4. 6가 크롬 오염 지하수의 지구미생물학적 특성

미생물은 오염물질의 저감에 중요한 기능을 한다고 알려져 있으며, 미생물의 활성을 이용하여 오염된 지역의 정화에 이용하기도 한다. 학문적 혹은 응용적인 측면에서의 오염지역 미생물의 조성 분석은 매우 중요한 정보를 제공한다고 할 수 있다. 기존의 오염지역 미생물의 조성 분석은 배양에 의존한 방법으로 각종 배지를 이용하여 미생물을 배양한 후 계수 및 특성을 분석하였다. 하지만, 이방법의 심각한 한계는 대부분 (99%)의 미생물이 배양이 되지 않는다는 것이다. 특히, 오염지역이 혐기성 환경인 경우 지금까지 알려진 첨단 배양법으로도 미생물의 계수나 배양은 상당히 곤란한 실정이다. 따라서, 배양을 이용한 미생물 조성 분석은 1) 막대한 비용과 2) 숙달된 인력 2) 긴시간이 필요하다고 할 수 있다. 최근, 첨단 분자생물학과 분자계통학의 접목으로 이러한 어려운 점을 쉽게 해결할 수 있게 되었다. PCR 이라는 기술을 이용하면 미량의 미생물 시료로부터 거의 모든 미생물의 16S rRNA gene이라

는 유전자를 증폭할 수 있으며, 컴퓨터 소프트웨어를 이용하여 이 유전자의 서열 분석으로 미생물을 동정할 수 있다. 더구나 최근 활발히 이용되고 있는 DGGE라는 기술을 첨가하여 다양한 환경의 미생물을 빠르게 비교 분석할 수 있는 방법의 개발로 이어지고 있다.

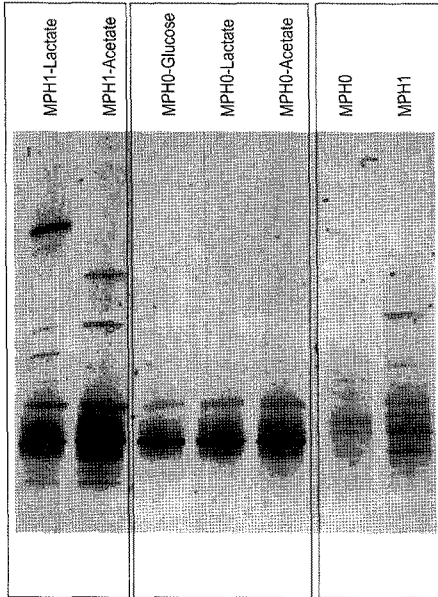


Fig. 7. 16S rDNA DGGE fingerprints of the isolates obtained from the enrichment culture (MPH1-Lactate and MPH1-Acetate) and from uncultivated groundwater samples (MPH0 and MPH1).

6가 크롬 오염이 지속되고 있는 관측소 총적관정 (MPH-0-1)과 확산의 징후를 보이는 MPH-1 관정을 대상으로 6가 크롬오염 지하수내 부존하는 미생물을 농화 배양하였으며 미생물의 조성에 대한 분석을 위하여 분자생태학적인 접근법인 16S rRNA gene - PCR - DGGE 방법을 이용하여 지하수내 대표적인 미생물의 조성을 파악하였다. MPH-0-1 및 MPH-1 시료를 필터한 후 균체를 확보하였으며, 각종 전자공여체를 투여한 배양액을 원심분리하여 확보하였다. 이 시료로부터 DNA를 추출하여 16S rRNA 유전자를 증폭하는 데 성공하였다. GC clamp를 포함한 primer를 이용하여 PCR 한 샘플을 DGGE 실험에 이용하여 Fig. 7의 DGGE profile을 얻을 수 있었다. PCR-DGGE로부터 염기서열을 이용한 지하수의 미생물 계통수 분석결과 두 지하수 시료에서 확인된 미생물 밴드는 1, 2, 3, 6, 7, 8, 19, 20, 21이었다. 원시료에서 배양액보다 더 다양한 미생물 종이 존재함을 알 수 있으며, 그 중 MPH-0에서는 6번과 7번 밴드가 나타났으나 7번이 가장 우세한 것으로 나타났다(Fig. 7). DGGE profile 상에서의 대표적인 밴드는 다시 PCR 하여 sequencing을 실시하였다. DGGE 상의 band의 sequencing을 통하여 확보한 염기서열을 Blast를 통하여 database의 sequence와 상호 비교하였다. 크게 Firmicutes, gammaproteobacteria, betaproteobacteria로 분류되었는데, 주로 통성혐기성 환경에서 검출되는 Betaproteobacteria가 주종을 이룸을 알 수 있었다(Table 3). 배양실험에서

Table 3. 16S rRNA gene sequence similarities to the closest relatives of DNA derived from the dominant DGGE bands by sequencing and BLAST analysis

Band No.	Closet Relatives	Similarity	Classification	Sample Source
1	<i>Clostridium lituseburense</i>	98%	Firmicutes	Ohio River sediments: PCB-spiked sediment incubated anaerobically
2	<i>Cimex lectularius</i> endosymbiont (<i>Erwinia chrysanthemi</i>)	83%	Gammaproteobacteria	Unknown
3	<i>Serratia marcescens</i>	92%	Gammaproteobacteria	<i>Serratia marcescens</i> Gas oil biodegradation by an emulsifier-producing <i>Serratia marcescens</i> strain
6	<i>Enterobacter aerogenes</i>	98%	Gammaproteobacteria	Constructed wetland sewage outflow <i>Klebsiella pneumoniae</i> Colorado potato beetle
7	<i>Enterobacter aerogenes</i>	98%	Gammaproteobacteria	Constructed wetland sewage outflow <i>Klebsiella pneumoniae</i> Colorado potato beetle
19	<i>Acidovorax</i>	98%	Betaproteobacteria	Influence of bacteria on growth and cadmium accumulation in the aquatic plant <i>Lemna minor</i> Freshwater pond sediment
20	Uncultured <i>Vogesella</i> sp.	99%	Betaproteobacteria	Denitrifying activated sludge
21	Uncultured <i>Vogesella</i> sp.	99%	Betaproteobacteria	Denitrifying activated sludge Uncultured <i>Vogesella</i> sp.

가장 우점인 종은 7번 밴드의 *Enterobacter aerogenes*로서 폐수처리장 등에서 자주 발견되는 *gammaproteobacteria*로 알려져 있다. 이 미생물은 지하수 또는 토양에서 크롬을 환원 침전시키는 미생물로서 이들 미생물의 활성에 대한 심도있는 연구가 요구된다(Camargo *et al.*, 2003). 그 외에 지하수에서 검출되는 종은 *betaproteobacteria*가 주종으로 혐기성 탈질조건, 퇴적층에서 검출되는 *Vogesella* 종과 카드뮴 등의 중금속의 축적과 관련된 *Acidovorax* 종을 확인하였다.

4. 결 론

대전(문평)관측소 및 주변 보조관측정 지하수의 6가 크롬 오염 현황을 6개월 간 수위 및 수질 관측한 결과, 관측소 총적관정(MPH-0-1)에서 6가 크롬 수질기준의 10-62배를 초과하는 오염이 지속되고 있음이 밝혀졌으며 지하수 유동 방향의 두 관정(MPH-1과 MPH-6)에서 6가 크롬이 0.1 mg/L 이하로 검출되어 미세한 오염 확산의 징후가 나타났다. 시계열분석 결과 6개 관측정에서의 지하수위는 강우에 대하여 평균 5.65일 후에 최대값을 보였다. 시기별 강우/수위 변화와 6가 크롬 농도의 변화를 통하여 강우 반응에 의한 수위상승이 관측소 총적관정의 6가 크롬 농도 감소와 밀접한 관련이 있는 것으로 파악되었다. 그러나 이러한 계절변화의 지속성을 확인하기 위하여 풍수기 이후의 6가 크롬 오염 및 농도변화 추이와 수위변화에 대한 1년 이상의 장주기 수질/수위 모니터링이 지속될 필요가 있다고 판단된다. 6가 크롬으로 오염된 대전문평지역 지하수(MPH-0-1과 MPH-1 관정)에서 크롬환원 미생물인 *Enterobacter aerogenes*을 분리 배양하였다. 따라서 유기물, 광물 등의 토양 및 대수층 매질에 의한 6가 크롬 저감뿐만 아니라 이 토착 미생물에 의한 크롬 오염 지하수의 자연저감이 실제 진행되고 있음을 확인할 수 있었다. 향후 이 미생물의 활성에 대한 심도 있는 연구를 통하여, 크롬오염 지하수의 저감 및 정화 기술의 개발과 적용에 활용할 수 있을 것으로 기대한다. 이러한 6가 크롬 자연저감의 복합반응과정들을 정량적으로 분리하려는 연구와 더불어 자연저감의 총체적인 반응 속도 및 능력을 평가하고 결정하려는 시도가 향후 추진되어야 한다.

사 사

본 연구는 한국지질자원연구원 기본사업인 '청정 대

용량 지하수자원 확보 기술개발(08-3211)' 과제의 일환으로 수행되었습니다. 논문의 심사를 맡아 세심한 조언과 건설적인 비평을 주신 익명의 심사위원들께 감사드립니다.

참고문헌

- 건설교통부, 수자원공사, 한국지질자원연구원 (2005) 지하수 장애우려지역 대책방안연구보고서.
- 건설교통부, 수자원공사, 한국지질자원연구원 (2006) '06 지하수 장애우려지역 조사 및 대책방안연구보고서.
- 전철민, 문상호, 안주성, 김영식, 원종호, 안경환 (2007) 대전산업단지 지하수의 6가 크롬오염 및 확산 평가. *자원환경지질*, 40(4), 403-418.
- Anderson, L.D., Kent, D.B. and Davis, J.A. (1994) Batch experiments characterizing the reduction of Cr(VI) using suboxic material from a mildly reducing sand and gravel aquifer. *Environ. Sci. Technol.*, v. 28, p., 175-185.
- Bolan, N.S., Adriano, D.C., Natesa, R. and Koo, B.J. (2003) Effects of organic amendments on the reduction and phytoavailability of chromate in mineral soil. *J. Environ. Qual.*, v. 32, p. 120-128.
- Buerge, I.J. and Hug, S.J. (1999) Influence of mineral surfaces on chromium(VI) reduction by iron(II). *Environ. Sci. Technol.*, v. 33, p. 4285-4291.
- Camargo, F.A.O., Bento, F.M., Okeke, B.C. and Frankenberger, W.T. (2003) Chromate reduction by chromium-resistant bacteria isolated from soils contaminated with dichromate. *J. Environ. Qual.* v. 32, p. 1228-1233.
- Campos, V., Morais, L.C. and Buchler, P.M. (2007) Removal of chromate from aqueous solution using treated natural zeolite. *Environ. Geol.*, v. 52, p. 1521-1525.
- Chon, C.-M., Kim, J.G. and Moon, H.-S. (2006) Kinetics of chromate reduction by pyrite and biotite under acidic conditions. *Applied Geochemistry*, v. 21, p. 1469-1481.
- Chon, C.-M., Kim, J.G. and Moon, H.-S. (2007) Evaluating the transport and removal of chromate using pyrite and biotite column. *Hydrological Processes*, v. 21, p. 1957-1967.
- Daulton, T.L., Little, B.J., Jones-Meehan, J., Blom, D.A. and Allard, L.F. (2007) Microbial reduction of chromium from the hexavalent to the divalent state. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 71, p. 556-565.
- Eary, L.E. and Rai, D. (1991) Chromate reduction by subsurface soils under acidic conditions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 55, p. 676-683.
- Friedly, J.C., Davis, J.A. and Kent, D.B. (1995) Modeling hexavalent chromium reduction in ground water in field-scale transport and laboratory batch experiments. *Water Resources Research*, v. 31, p. 2783-2794.
- Galan, B., Castaneda, D. and Ortiz, I. (2008) Integration of ion exchange and non-dispersive solvent extraction processes for the separation and concentration of Cr(VI) from ground waters. *J. Hazardous Materials*, v. 152, p. 795-804.
- Guha, S. and Bhargava, P. (2005) Removal of chromium

- from synthetic plating waste by zero-valent iron and sulfate-reducing bacteria. *Water Environ. Res.* v. 77, p. 411-416.
- Hellerich, L.A. and Nikolaidis, N.P. (2005) Studies of hexavalent chromium attenuation in redox variable soils obtained from a sandy to subwetland groundwater environment. *Water Research*, v. 39, p. 2851-2868.
- Hellerich, L.A., Nikolaidis, N.P. and Dobbs, G.M. (2008) Evaluation of the potential for the natural attenuation of hexavalent chromium within a sub-wetland ground water. *J. Environmental Management*, v. 88, 1513-1524.
- Henderson, T. (1994) Geochemical reduction of hexavalent chromium in the Trinity Sand Aquifer. *Ground Water*. v. 32, p. 477-486.
- Iyer, A., Mody, K., Jha, B., (2004) Accumulation of hexavalent chromium by an exopolysaccharide producing marine *Enterobacter cloacae*. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 49, p. 974-977.
- James, B.R. (2001) Remediation-by-reduction strategies for chromatecontaminated soils. *Environmental Geochemistry and Health*, v. 23, p. 175-179.
- Jardine, P.M., Fendorf, S.E., Mayes, M.A., Larsen, I.L., Brooks, S.C., Bailey, W.B. (1999) Fate and transport of hexavalent chromium in undisturbed heterogeneous soil. *Environmental Science and Technology*, v. 33, p. 2939-2944.
- Kozuh, N., Stupar, J. and Gorenc, B. (2000) Reduction and oxidation processes of chromium in soils. *Environ. Sci. Technol.*, v. 34, p. 112-119.
- Legrand, L., El Figuigui, A., Mercier, F., Chausse, A. (2004) Reduction of aqueous chromate by Fe(II)/Fe(III) carbonate green rust: kinetic and mechanistic studies. *Environ. Sci. Technol.*, v. 38, p. 4587-4595.
- Li, Z. (2004) Influence of solution pH and ionic strength on chromate uptake by surfactant-modified zeolite. *J. Environ. Eng.*, v. 130, p. 205-208.
- Masscheleyn, P.H., Pardue, J.H., DeLaune, R.D., Patrick, W.H. (1992) Chromium redox chemistry in a lower Mississippi valley bottomland hardwood wetland. *Environ. Sci. Technol.*, v. 26, p. 1217-1226.
- Mattuck, R., Nikolaidis, N.P. (1996) Chromium mobility in freshwater wetlands. *J. Contaminant Hydrology*, v. 23, p. 213-232.
- Nikolaidis, N.P., Robbins, G.A., Scherer, M., McAninch, B., Binkhorst, G., Asikainen, J.M., Suib, S. (1994) Vertical distribution and partitioning of chromium contamination in a glacio-fluvial aquifer. *Ground Water Monitoring and Remediation*, v. 14, p. 150-159.
- Palmer, C.D., Puls, R.W. (1994) Natural attenuation of hexavalent chromium in ground water and soils. U.S. Environmental Protection Agency Ground Water Issue, EPA/540/S-94/505.
- Palmer, C.D., Wittbrodt, P.R., 1991. Processes affecting the remediation of chromium-contaminated sites. *Environmental Health Perspectives*. NIH Publication, v. 92, p. 25-40.
- Pettine, M., D'ottone, L., Campanella, L., Millero, F.J., Passino, R. (1998) The reduction of chromium (VI) by iron (II) in aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 62, p. 1509-1519.
- Pratt, A.R., Blowes, D.W., Ptacek, C.J. (1997) Products of chromate reduction on proposed subsurface remediation material. *Environ. Sci. Technol.*, v. 31, p. 2492-2498.
- Schlautman, M.A., Han, I. (2001) Effects of pH and dissolved oxygen on the reduction of hexavalent chromium by dissolved ferrous iron in poorly buffered aqueous systems. *Water Res.*, v. 35, p. 1534-1546.
- Seaman, J.C., Bertsch, P.M., Schwab, L. (1999) In situ Cr(VI) reduction within coarse-textured, oxide-coated soil and aquifer systems using Fe(II) solutions. *Environ. Sci. Technol.*, v. 33, p. 938-944.
- Sharma, D.C. and Forster, C.F. (1993) Removal of hexavalent chromium using sphagnum peat moss. *Water Res.*, v. 27, p. 1201-1208.
- Singh, I.B. and Singh, D.R. (2003) Effects of pH on Cr/Fe interaction during Cr(VI) removal by metallic iron. *Environ. Technol.*, v. 24, p. 1041-1047.
- U.S. Environmental Protection Agency (1993) EPA updates CERCLA priority list of hazardous substances. The hazardous waste consultant, 10(5), McCoy and Associates, Inc., Lakewood, Colo., p.2.26-2.30.
- US Department of Health and Human Services (2000) Toxicological profile for chromium. ATSDR, Georgia.
- US Environmental Protection Authority (1985) Ambient Water Quality Criteria for Chromium. Washington, D.C.
- Xu, Y. and Zhao, D. (2007) Reductive immobilization of chromate in water and soil using stabilized iron nanoparticles. *Water Research*, v. 41, p. 2101-2108.
- Zakaria, Z.A., Zakaria, Z., Surif, S., Ahmad, W.A., (2007) Hexavalent chromium reduction by *Acinetobacter haemolyticus* isolated from heavy-metal contaminated wastewater. *J. Haz. Mat.*, v. 146, p. 30-38.