

탄소원을 공급한 폐금은광산 주변 논토양 내 중금속의 지구미생물학적 거동 연구

고명수¹ · 이종운^{2*} · 박현성³ · 신중수⁴ · 방기문⁴ · 전효택⁵ · 이진수³ · 김주용¹

¹광주과학기술원 환경공학과, ²전남대학교 에너지자원공학과, ³광해관리공단 기술연구소센터,
⁴(주)대우엔지니어링, ⁵서울대학교 에너지자원공학과

Geomicrobiological Behavior of Heavy Metals in Paddy Soil Near Abandoned Au-Ag Mine Supplied with Carbon Sources

M.-S. Ko¹, J.-U. Lee^{2*}, H.-S. Park³, J.-S. Shin⁴, K.-M. Bang⁴, H.-T. Chon⁵, J.-S. Lee³ and J.-Y. Kim¹

¹Department of Environmental Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology (GIST)

²Department of Energy and Resources Engineering, Chonnam National University

³Technology Research Center, Mine Reclamation Corporation

⁴Daewoo Engineering

⁵Department of Energy Resources Engineering, Seoul National University

The study was conducted to investigate the effects of indigenous bacteria on geochemical behavior of toxic heavy metals in contaminated paddy soil near an abandoned mine. The effects of sulfate amendment to stimulate microbial sulfate reduction on heavy metal behaviors were also investigated. Batch-type experiments were performed with lactate or glucose as a carbon source to activate indigenous bacteria in the soil under anaerobic condition for 100 days. Sulfate (250 mg/L) was artificially injected at 60 days after the onset of the experiments. In the case of glucose supply, solution pH increased from 4.8 to 7.6 while pH was maintained at 7~8 in the lactate solution. The initial low pH in the case of glucose supply likely resulted in the enhanced extraction of Fe and most heavy metals at the initial experimental period. Lactate supply exerted no significant difference on the amounts of dissolved Zn, Pb, Ni and Cu between microbial and abiotic control slurries; however, lower Zn, Pb and Ni and higher Cu concentrations were observed in the microbial slurries than in the controls when glucose supplied. Sulfate amendment led to dramatic decrease in dissolved Cr and maintenance of dissolved As, both of which had gradually increased over time till the sulfate injection. Black precipitates formed in solution after sulfate amendment, and violarite($\text{Fe}^{+2}\text{Ni}^{+3}_2\text{S}_4$) was found with XRD analysis in the microbial precipitates. Conceivably the mineral might be formed after Fe(III) reduction and microbial sulfate reduction with coprecipitation of heavy metal. The results suggested that heavy metals which can be readily extracted from contaminated paddy soils may be stabilized in soil formation by microbial sulfate reduction.

Key words : paddy soil, arsenic, heavy metals, bacteria, sulfate reduction

중금속으로 오염된 폐금은광산 주변 논토양에 탄소원을 주입하였을 경우 토착미생물에 의한 중금속의 거동 변화를 실험적으로 확인하고, 미생물학적 황산염환원을 촉진하기 위하여 황산염을 주입하였을 경우의 지구화학적 변화를 관찰하였다. 혐기적 조건에서 오염 토양에 유산염과 포도당 등의 탄소원을 공급하고 토착미생물을 접종한 후 약 100일 동안 반응시켰으며 반응 시작 후 60일이 경과하였을 때 황산염 250 mg/L를 인위적으로 주입하였다. 유산염을 공급하였을 때 실험 기간 중 pH는 7~8 내외를 유지하였으나 포도당을 공급한 경우에는 초기 24일까지 평균 4.8의 pH를 보이다 이후 7.6까지 증가하였다. 이러한 pH 차이는 포도당을 공급하였을 때 Fe와 대부분의 중금속이 유산염에 비하여 높은 함량으로 용출된 원인으로 판단된다. 실험 초기에 용출된 Fe는 미생물 접종 시료에서 시간에 따라 점진적으로 감소하였다. 용존 Zn, Pb, Ni, Cu의 경우 유산염을 공급하였을 때 미생물을 주입한 시료와 주입하지 않은 비교시료 간에 뚜렷한 함량 차이를 보이지 않았으나, 포도당을 공급하였을 때 약 20일 경과 시부터 Zn, Pb, Ni의 함량이

*Corresponding author: jongun@chonnam.ac.kr

미생물접종 시료에서 급격하게 감소하였고 Cu는 비교시료보다 높은 용출량을 나타냈다. Cr과 As는 두 탄소원을 공급하였을 때 모두 미생물접종 시료와 비교시료에서 용출이 지속되었으나, 황산염을 주입하자 미생물 시료에서 용출 Cr은 급격히 감소하였고 As는 용출이 중단되었다. 황산염 주입 후 반응 용기에서 검은색 침전물이 형성되었다. 이를 X-선회절분석한 결과 미생물을 주입하였을 때 침전된 물질은 violarite($\text{Fe}^{+2}\text{Ni}^{+3}_2\text{S}_4$)로 추정되며 이는 철환원 및 미생물학적 황산염환원에 의하여 침전물이 형성될 때 중금속이 공침전한 것으로 여겨진다. 이상의 결과를 통해 볼 때 논토양에서 용출되기 쉬운 중금속이 미생물학적 황산염환원에 의해 고정화되는 효과를 기대할 수 있다.

주요어 : 논토양, 비소, 중금속, 미생물, 황산염환원

1. 서 론

과거 활발히 진행되던 광산활동은 90년대 이후 광랑 고갈 및 채산성 악화로 대부분의 광산이 휴·폐광되었고 이 부산물들은 대부분 환경보호 조치 및 사후처리가 진행되지 않아 주변 생태계에 심각한 오염원으로 작용하고 있다(Jung and Jung, 2006). 적절한 조치 없이 방치된 광산폐기물은 집중 강우나 강풍에 의해 분산되어 주변 농경지와 수계의 오염을 유발하여 생태계의 건강성을 훼손하고(Bae *et al.*, 2008), 주변의 오염된 토양에서 생산된 농작물을 섭취하는 인간의 건강에 까지 문제를 야기한다.

토양 오염은 크게 유기화합물과 중금속에 의한 오염으로 구별되며 전자는 미생물학적 분해 과정을 통해 물과 이산화탄소로 분해되므로 다양한 정화기술이 개발되어 왔으나 중금속은 비분해성이므로 처리기술 적용에 제한을 받는다. 일반적인 중금속 정화방법으로 토양세척법, 토양 복토·객토·환토·반전법, 석회석 등을 이용한 안정화법 등의 물리화학적 처리 방법이 적용되고 있으나, 낮은 처리 효율, 많은 처리 비용 및 2차적인 환경오염 문제가 대두되고 있는 실정이다. 따라서 최근에는 지구미생물학적(geomicrobiological) 처리 방법이 대안으로 제시되고 있으며(Lee and Chon, 2000), 일부 연구자에 의하여 박테리아에 의한 광물 용해 촉진, 금속 흡착에 미치는 박테리아 및 바이오필름의 역할, 비소, 크롬, 우라늄 등의 지구화학적 거동에 미치는 박테리아의 역할과 이의 오염 복구에의 적용 가능성 등에 대한 일련의 연구 활동이 수행된 바 있다(Lee *et al.*, 2005(a), (b); Ha *et al.*, 2006; Lee *et al.*, 2006; Park *et al.*, 2006; Song *et al.*, 2007; Ko *et al.*, 2009).

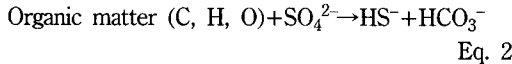
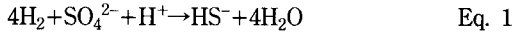
중금속을 대상으로 한 미생물학적 처리 방법 중 원 위치(in situ)에 적용 가능한 방법으로 미생물학적 고정화(stabilization) 기술을 들 수 있다. 이는 처리 후 배출된 독성물질의 재처리과정 없이 안정적으로 장기간

에 걸쳐 지질 매체 내에 중금속을 포획한다는 장점이 있다. 최근 석회, 인산, 점토광물, 철산화물, 제강 슬래그 등을 이용한 물리화학적 고정화 및 안정화 기술이 널리 연구되고 있으나(Kim *et al.*, 2003; Yang *et al.*, 2008; Lee *et al.*, 2008), 이 경우도 고정화에 쓰이는 화학 물질의 비용이 높고 심부 토양 또는 대수층 오염에 대하여는 적용하기 어려운 단점이 있다.

미생물학적 고정화 기술은 산화환원전위 변화에 민감하며(redox-sensitive) 일반적 자연 상태에서 두 개 이상의 산화수를 보이는 금속 또는 화합물의 산화·환원 반응속도를 촉진하는 일부 박테리아의 작용을 이용하는 것이다. 이들 금속 또는 화합물의 산화 상태가 변화되면 주변의 반응성 매질에 쉽게 흡착되거나 다른 화합물과 함께 공침전(coprecipitation)되어 토양공극수 또는 지하수로부터 제거된다. 혐기적 환경에서 생각하는 이화적 금속환원 박테리아(dissimilatory metal-reducing bacteria)는 대표적인 금속 산화상태 조절 박테리아로서 산화 상태의 금속 및 중금속을 전자수용체(electron acceptor)로 사용하여 환원시킨다(Lovely and Coates, 1997). 크롬, 우라늄, 셀렌 등의 독성 원소들은 환원상태로 전환될 경우 그 독성과 이동도가 크게 감소하므로 미생물학적 환원을 통한 처리 효과를 볼 수 있다.

그러나 토양 내에 분포하는 이들 원소들의 함량을 고려할 때 박테리아를 이용하여 이를 직접 환원시키는 방법은 실효성이 떨어진다. 따라서 토양 환경 내에 주·부성분으로 존재하는 철, 망간 또는 황산염(sulfate)을 환원하는 박테리아를 이용하여 중금속을 고정화하는 것이 더욱 적합하다고 할 수 있다. 황산염환원 박테리아는 중온성 세균으로 중성 pH에서 성장하고 황산염을 최종 전자수용체로 이용한다(Yoo *et al.*, 2006). 황산염 환원 박테리아에 의해 환원된 산물인 HS^- 또는 S^{2-} 등은 용존 중금속 이온 및 비소와 결합력이 강하여 쉽게 황화물을 형성, 침전시킨다(Uhrie *et al.*, 1996). 황산염환원 박테리아에 의해 형성된 환원된 황 이온과

중금속의 침전 반응은 Eqs. 1~3과 같으며 이 때 황산염환원 박테리아는 Eq. 1과 2를 촉진한다(Luptakova and Kusnierova, 2005).



황산염환원 박테리아에 의한 황 화합물 침전의 한 예로 Newman *et al.*(1997(a), (b))은 *Desulfotomaculum auripigmentum*에 의해 혐기성 조건에서 As(V)와 S⁶⁺를 각각 As(III)와 S²⁻로 환원시켜 As₂S₃를 침전하는 것을 확인하였다. 또한 황산염환원 박테리아를 이용할 경우 산화환원전위에 민감하지 않은 일반 비금속(base metals)도 황 화합물을 형성하며 침전시킬 수 있다는 장점이 있다. 이렇게 형성된 황 화합물은 다양한 pH 범위에서 매우 낮은 용해도를 보이고 금속수산화물 형태로 침전되는 것보다 더욱 안정한 형태로 존재한다(Liamleam and Annachhatre, 2007). 따라서 이러한 황산염환원 박테리아의 특성을 활용하여 접근이 용이하지 않은 지하 심부 토양에서 독성 중금속 및 비소의 원위치 고정화가 진행될 수 있을 것으로 판단되며 이 때 광산 주변 토양에 상대적으로 많은 양이 함유된 황산염 중 일부만 환원되어도 상당량의 용존 독성 원소를 제거할 수 있을 것으로 보인다.

폐광산 주변 중금속 오염 토양 중 일부는 농경지 특히 논토양 용도로 활용되고 있다. 농업 활동 중 많은 양의 유기물질이 인위적 또는 자연적으로 토양에 공급될 것이며 이는 토양 내 토착미생물의 활성도를 증가시킬 것이다. 그러나 중금속으로 오염된 논토양 내 토착미생물의 활동이 중금속의 지구화학적 거동에 미치는 영향에 대해서는 연구된 예가 극히 부족한 실정이다. 이 연구에서는 폐금은광산 지역 주변 논토양을 대상으로 탄소원(carbon sources)을 주입하여 유기물질 유입 및 토착미생물 활성화를 유도하고 이에 따른 중금속 거동 변화를 조사하였다. 또한 황산염을 인위적으로 주입함으로써 미생물학적 황산염환원에 의한 중금속의 원위치 고정화 가능성 여부를 실험을 통하여 확인하고자 하였다. 오염된 지질 매체를 복원하기 위해서는 오염원인 독성 중금속 및 비소의 지구미생물학적 거동의 이해가 반드시 필요하며, 이를 통해 보다 효율적·경제적·친환경적인 복원 기술의 수립이 가

능할 것이다.

2. 연구방법

2.1. 토양시료 채취 및 물리화학적 특성 파악

실험에 필요한 토양은 전남 보성군 복내면 계동마을에 위치한 산양 폐금은광산 주변 논토양을 대상으로 토양오염공정시험방법에 의거하여 채취하였다. 채취 당시 조사 대상 토양은 휴경 상태로서 논물은 빠져 있었으나 여전히 젖어 있는 상태였다. 토양 시료의 물리화학적 특성 파악을 위해 토양을 자연 건조한 후 2 mm (-10 mesh) 이하의 토양과 0.18 mm (-80 mesh) 이하의 토양으로 체거름하였다. 2 mm 이하의 토양을 대상으로 하여 토양 pH, 양이온교환능력(CEC: cation exchange capacity), 작열감량(LOI: loss-on-ignition), 입도분석, 토양오염공정시험방법(Cu, Pb, Cd, Cr, As), 인공강우용출시험(SPLP: synthetic precipitation leaching procedure; US EPA SW-846 Method 1312), 독성용출시험(TCLP: toxicity characteristic leaching procedure; US EPA SW-846 Method 1311)을 각각 수행하였고, 0.18 mm 이하의 토양을 대상으로 하여 왕수분석(Fe, Cu, Pb, Cd, Cr, As, Zn, Ni)과 연속추출(Jung, 1994)을 실시하였다. 이 때 연속추출의 각 단계에 사용된 추출제와 추출된 중금속의 존재형태는 아래와 같다.

1단계: 0.5 M MgCl₂, ‘교환가능한 형태(exchangeable fraction)’

2단계: 1 M NaOAc, ‘탄산염 결합 및 흡착 형태(bound to carbonate or specially adsorbed fraction)’

3단계: HOAc 25%가 들어있는 0.04 M NH₂OH·HCl, ‘철-망간 산화물 결합 형태(bound to Fe-Mn oxide fraction)’

4단계: 0.02 M HNO₃, 30% H₂O₂, 20% HNO₃가 들어있는 3.2 M NH₄OAc, ‘유기물 및 황화물 결합 형태(bound to organic and sulphides fraction)’

5단계: HF·HClO₄-HNO₃, ‘잔류성 형태(residual fraction)’

2.2. 탄소원 공급 및 황산염 주입에 따른 중금속 거동

건조한 2 mm 이하의 토양 18 g을 serum bottle에 담아 고압멸균기(autoclave)를 통해 멸균한 후 멸균 증류수 540 mL을 채우고 탄소원으로 0.2 μm 필터를 이

Table 1. Setup of the batch experiments

Batch name	Soil (g)	DIW ¹⁾ (mL)	Carbon sources (mL)	Inoculum (mL)
LSM	18	540	Lactate (60)	Bacteria ²⁾ (10)
LSC	18	540	Lactate (60)	DIW (10)
GSM	18	540	Glucose (60)	Bacteria (10)
GSC	18	540	Glucose (60)	DIW (10)

¹⁾Deionized water²⁾Indigenous bacteria

용하여 평균한 50 mM 유산염(lactate)과 포도당(glucose)을 각각 60 mL 씩 주입하여 최종 탄소원 농도가 5 mM 이 되도록 하였다(Table 1). 실제 농도양에 공급되는 유기물은 훨씬 복잡한 화학 조성을 가질 것이나 이 연구에서는 탄소원 영향을 단순화하기 위하여 조성을 알고 있는 정제 탄소원을 사용하였다. 조성된 serum bottle에 토착 미생물 접종액 10 mL을 주입하였으며 화학적 비교시료(control)와 결과를 비교하기 위해 비교시료에는 접종액 대신에 동일량의 멸균 증류수를 주입하였다. 토착 미생물 접종액은 0.1 M (NH₄)HPO₄ 용액을 토양과 10:1의 비율로 혼합하고 1 시간 동안 150 rpm으로 진탕하고 자연침강시킨 후에 그 상등액을 이용하였다. 모든 실험군의 초기 pH는 토양 pH에 맞추어 HNO₃와 NaOH를 이용하여 pH 6으로 조정하였다. 농도양의 경우 농업용수로 충전되어 있는 시간이 길므로 토양층에 혐기적 조건이 형성될 경우를 가정하여 실험 구성이 완료된 후 질소 가스로 purging하여 혐기적 환경을 조성하였으며 29°C의 항온조건에서 교반하지 않은 상태로 반응을 진행하였다. 또한 황산염의 영향을 확인하기 위하여 반응 시작 60일 경과한 후 Na₂SO₄를 투입하여 용기 내 황산염 초기 농도가 250 mg/L가 되게 하였다. 약 100일에 걸친 반응 기간 동안 주기적으로 용액을 채취하여 0.2 µm syringe filter를 이용하여 여과 후 pH, Fe²⁺ 및 SO₄²⁻ 함량, 중금속 및 비소 함량 등을 측정하였고, 모든 실험은 중복실험을 실시하였다. 또한 황산염을 인위적으로 주입한 후 토양 슬러리(slurry)에 형성된 흑색 침전물과 콜로이드를 채집하여 X선회절분석(XRD: X-ray diffraction)을 수행하였다.

2.3. 분석방법

토양 시료의 왕수분석 및 토양오염공정시험방법, SPLP, TCLP, 연속추출을 통해 추출한 중금속 함량은 한국기초과학지원연구원 광주센터에 의뢰하여 ICP-AES(OPTIMA 4300 DV, Perkin Elmer, USA)로 분석하였다. 입도분석은 광주과학기술원의 입도분석기(particle size analyzer)를 이용하였다. 토양 pH 및 채취한 용액

시료의 pH는 pH-ORP meter(Orion 720A, USA)를 이용하였고, 용존 Fe²⁺는 Ferrozine법(Stookey, 1970)을 이용하여 착색한 후 562 nm 파장에서 UV-vis(UV-MINI-1240, Shimadzu, Japan)를 이용하여 측정하였다. 채취한 용액시료 내 Fe, Cu, Zn, Ni, Pb, Cd, Cr, 총 As, As(III)의 함량은 광주과학기술원의 ICP-MS(7500ce, Agilent, USA)로 분석하였고 이 중 As(III)의 함량은 음이온 교환 카트리지가 LC-SAX(Supelco, USA)를 통과시켜 분리하여 측정하였다. 음이온 함량은 IC(ICS-2000 AS 40 with autosampler, Dionex, USA)를 이용하여 정량하였고 XRD 분석은 D/MAX Ultima III을 이용하여 전남대학교 정밀화학소재개발지원센터에 의뢰하여 수행하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 토양시료 채취 및 물리화학적 특성 파악

채취한 토양의 물리화학적 특성을 Table 2에 나타내었다. 토양오염공정시험방법에 따라 측정된 토양 pH는 5.86으로 나타났다. 양이온교환능력(CEC)은 10.3 meq/100 g이었으며 작열감량(LOD)은 4.7%로 나타나 일반적인 농토양의 특성을 보였다. 입도분석 결과, 모래 75.9%, 미사 23.9%, 점토 0.2%의 구성비를 보여 loamy sand에 속하였다.

왕수분해를 통한 토양 내 Fe, As 및 중금속 농도를 측정한 결과 Fe 3.4%, As 50.8 mg/kg, Cu 30.1 mg/kg, Zn 104.3 mg/kg, Ni 26.6 mg/kg, Pb 47.6 mg/kg, Cd 3.7 mg/kg, Cr 66.1 mg/kg으로 각각 확인되었다. 이를 Kloke(1979)가 제시한 토양 내 중금속의 최대허용한계치(tolerable level)와 비교한 결과 As과 Cd의 함량이 더 높은 것으로 나타나 일반적인 토양에 비하여 높은 오염부하량을 보였다(Table 2).

3.2. 토양시료 내 중금속 및 비소의 용출특성

환경부에서 제시한 토양오염공정시험방법을 통해 토양 내 중금속 및 비소의 산가용성 함량을 확인하고 환

Table 2. Physical and chemical properties of the soil¹⁾

Properties	Values	Tolerable level (Kloke, 1979)
pH	5.86	
LOI (%)	4.7	
CEC (meq/100 g)	10.3	
Sand (%)	75.9	
Silt (%)	23.9	
Clay (%)	0.2	
Soil texture	loamy sand	
Fe (%)	3.4	
As (mg/kg)	50.8	20
Cu (mg/kg)	30.1	100
Zn (mg/kg)	104.3	300
Ni (mg/kg)	26.6	50
Pb (mg/kg)	47.6	100
Cd (mg/kg)	3.7	3
Cr (mg/kg)	66.1	100

¹⁾Concentrations of heavy metals, Fe and As were determined after aqua regia digestion

경부에서 제시한 기준과 비교하였다(Table 3). 토양오염공정시험방법에 따라 0.1N HCl을 이용하여 Cu, Pb, Cd, Cr의 용출량을 측정된 결과, Cu 6.5 mg/kg, Pb 12.5 mg/kg, Cd 2.1 mg/kg, Cr 0.6 mg/kg의 평균 함량을 보였으며 이 중 Cd는 가 지역 기준 토양오염 우려기준인 1.5 mg/kg을 초과하는 것으로 나타났다. 또한 1N HCl을 이용하여 용출된 As의 평균 함량은 21.3 mg/kg으로써 우려기준인 6 mg/kg과 대책기준인 15 mg/kg을 모두 초과하여 해당 지역의 토양은 주로 As의 오염이 가장 심각한 것으로 나타났다.

인공강우용출시험(SPLP)을 위해 pH 4.00의 용출액을 이용하여 토양 내 중금속 및 비소의 용출 여부를 측정된 결과 Fe를 제외한 나머지 중금속 및 비소는 모두 용출이 되지 않았다. 따라서 대상 지역 토양 내 중금속들은 토양 입자에 느슨하게 흡착되지 않고 강하게 흡착 또는 결합되어 있어 약산성 유체에 쉽게 용출되지 않는 것으로 판단되었다. 또한 폐기물에서 용출되는 유해물질의 함량과 이동도를 파악하기 위한 것으로

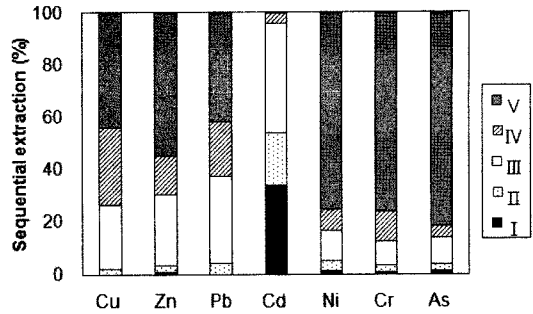


Fig. 1. Chemical distribution of heavy metals and As in the soil from sequential extraction. I: exchangeable fraction, II: bound to carbonate or specially adsorbed fraction, III: bound to Fe, Mn-oxide fraction, IV: bound to organic and sulfide fraction, V: residual fraction.

토양 내에서 미생물학적 또는 화학적으로 발생하는 유기산에 의한 중금속의 용출 특성을 파악할 수 있는 독성용출시험(TCLP)을 pH 2.90의 용출액을 이용하여 실시한 결과, Fe와 Zn이 각각 116 mg/L, 12 mg/L가 용출되어 이를 제외한 다른 중금속 및 비소는 유기산에 쉽게 용출되지 않는 특성을 보이는 것으로 나타났다.

연속추출을 통해 토양 내 중금속의 존재 형태를 확인한 결과, Cd를 제외한 As와 Cu, Zn, Ni, Pb, Cd, Cr은 모두 Fe-Mn 산화물 결합 형태, 유기물 또는 황화물 결합 형태, 잔류성 형태가 90% 이상을 차지하는 것으로 나타났다(Fig. 1). 이는 앞서 SPLP와 TCLP 용출 실험에서 보였듯이 이들 중금속이 토양 내 광물과 상대적으로 단단한 결합구조를 가지고 있음을 나타낸다.

3.3. 탄소원 공급 및 황산염 주입에 따른 중금속 거동

3.3.1. pH 변화

5 mM 유산염과 포도당을 탄소원으로 주입한 토양 슬러리에서 주기적으로 용액을 취하여 pH의 변화를 관찰하였다(Fig. 2). 유산염을 탄소원으로 주입한 시료의 경우, 미생물 시료에 비하여 비교시료에서 다소 낮은

Table 3. Extractable heavy metals by digestion with 1 N HCl for As, 0.1 N HCl for Cu, Pb, Cd, and Cr, and aqua regia for Zn and Ni (unit: mg/kg)

Elements	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni	Cr	As
Values	6.5	104	12.5	2.1	27	0.6	21.3
Warning level ¹⁾	50	300	100	1.5	40	4	6
Action level ¹⁾	125	700	300	4	100	10	15

¹⁾Korea Ministry of Environment

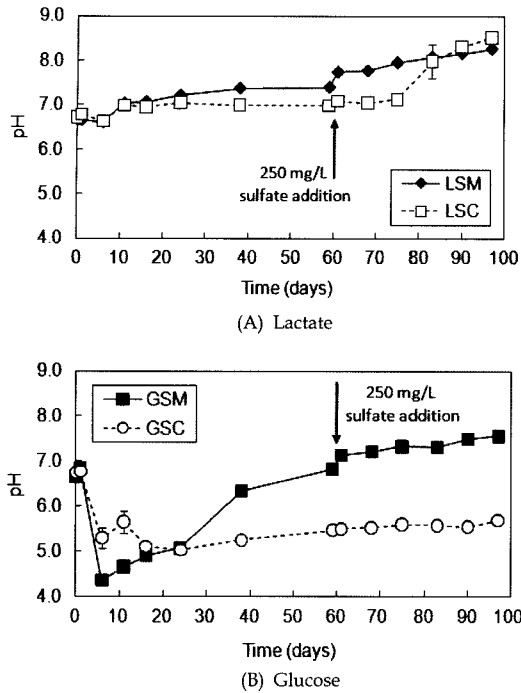


Fig. 2. Variation of pH over time. LSM: microbial slurry supplied with lactate. LSC: abiotic control slurry supplied with lactate. GSM: microbial slurry supplied with glucose. GSC: abiotic control slurry supplied with glucose.

pH를 보였으나 둘 사이에 큰 차이는 관찰할 수 없었다. 반응 시작 후 97일 경과하였을 때 미생물 접종 여부와 관계없이 모두 pH 8 내외까지 상승하였다. 한편 포도당을 탄소원으로 주입한 경우에는 미생물 시료와 비교시료 간에 확연한 pH 차이가 나타났다. 미생물이 주입된 시료에서는 반응 시작 후 6일이 경과하였을 때 pH 4.3까지 감소하였다가 지속적으로 증가하였으며 97일이 경과하였을 때 pH 7.6으로 확인되었다. 비교시료에서는 6일째에 pH 5.5까지 감소하여 실험이 종료될 때까지 큰 변화를 보이지 않았다. 토착미생물을 접종한 것 이외에 기타 조건이 모두 동일하였음을 감안하면 이같은 pH 변화는 미생물의 활동과 연관이 있을 것으로 예상되며, 특히 유산염을 주입하였을 때에는 두드러진 pH 차이가 나타나지 않았으므로 연구 대상 내 토착 박테리아는 유산염보다 포도당을 이용하였을 때 더 큰 pH 변화를 유도하는 것으로 판단된다. 또한 비교시료에 비하여 미생물 접종 시료에서 나타난 높은 pH는 중금속의 이동도 저감에 기여할 것으로 예상되었다. 한편 반응 60일째에 인위적으로 주입한 250 mg/L 황산염은 pH를 다소 상승시켰으나 급격한 변화를 유

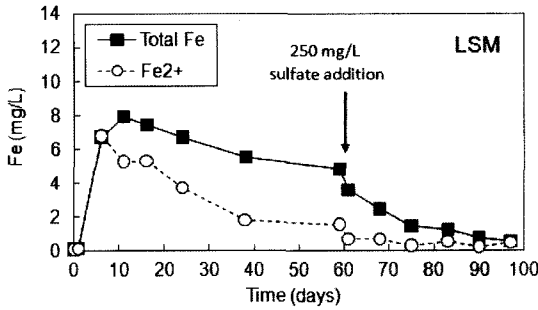
도하지는 않았다.

3.3.2. 총 용존 Fe 및 Fe^{2+} 함량 변화

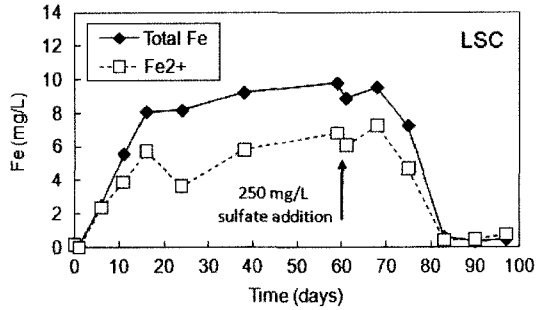
용액 내의 Fe 함량과 산화환원 상태의 변화는 미량의 중금속 및 준금속의 거동에 관해 중요한 정보를 제공하므로 주기적으로 반응액을 채취하여 총 용존 Fe 및 Fe^{2+} 함량을 측정하여 비교하였다. 총 용존 Fe가 가장 많이 용출되었을 때를 기준으로 할 때 유산염에 비하여 포도당을 공급한 경우에 수 배 높은 Fe가 용출되었다(Fig. 3). 미생물을 접종하지 않은 비교시료에서도 높은 Fe 함량을 나타낸 결과와 시간에 따른 용존 Fe 함량 및 pH 변화 추이가 유사한 결과 등을 볼 때 이는 아마도 포도당을 공급하였을 때 나타난 초기의 낮은 pH 영향 때문으로 생각된다. 그러나 Fig. 3에서 뚜렷하게 나타나지 않았으나 탄소원 공급에 따른 미생물학적 Fe(III) 환원 박테리아의 활성도가 영향을 미칠 수 있을 가능성도 배제할 수 없다.

유산염이 주입된 경우, 미생물 접종 시료는 비교시료에 비해 초기 6일간 많은 양의 Fe를 용출시켰다. 그러나 11일이 경과하며 용출된 Fe는 완만하게 감소하기 시작하였고 황산염을 주입한 60일이 경과하며 감소 양상은 더욱 크게 나타났다. 반응 시작 후 11일부터 59일까지 기간에 용출된 Fe 중 평균 52% 정도가 Fe^{2+} 의 형태로 존재하였으며, 이후 용존 Fe의 함량이 감소하며 Fe^{2+} 의 비율도 평균 29% 정도로 감소하였다(Fig. 3(a)). 비교시료에서는 16일 이후 용존 Fe의 함량이 거의 일정하게 유지되다 60일이 경과하며 황산염을 투입한 이후 용출된 Fe가 급격하게 감소하였다(Fig. 3(b)). 위에 기술한 pH 변화를 살펴볼 때(Fig. 2(a)) 이 기간은 거의 일정하게 유지되던 pH가 갑자기 상승한 기간과 일치한다. 정확한 원인을 알 수 없으나 이는 아마도 토양을 멸균하였음에도 불구하고 극소량 생존해 있던 토착 미생물이 약 100일에 걸친 반응 기간 중 다시 활성화된 것이 아닌가 추측된다. 황산염을 주입하기 전까지 용존 Fe 중 Fe^{2+} 의 비율은 평균 63%로 나타났다. 실험 조건이 혐기성 조건이었음을 감안할 때 미생물 시료와 비교시료에서 나타나는 용존 Fe의 상당 부분이 Fe^{2+} 형태로 존재하지 않은 것은 특이한 결과이다. pH 조건을 감안할 때 나머지 Fe가 용존 Fe^{3+} 형태로 존재하기는 어려우므로 아마도 유기 또는 무기 리간드와 결합되어 있는 형태일 것으로 생각된다.

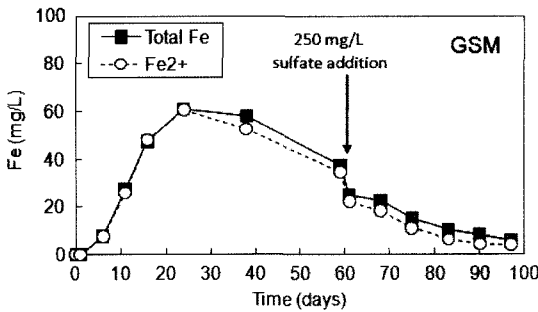
포도당을 주입한 경우, 미생물 존재 여부와 관계없이 대부분의 Fe는 Fe^{2+} 형태로 존재하였다(Fig. 3(c), (d)). 미생물이 접종된 시료와 비교시료 모두 반응 후 24일



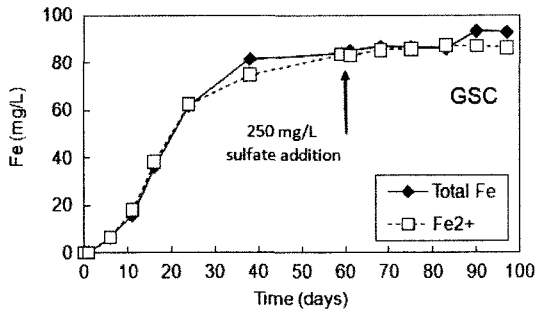
(a) Microbial slurry supplied with lactate



(b) Abiotic control slurry supplied with lactate



(c) Microbial slurry supplied with glucose



(d) Abiotic control slurry supplied with glucose

Fig. 3. Variation of total Fe and Fe^{2+} over time.

이 되었을 때 약 61 mg/L의 Fe가 용출되었으며 이는 유산염을 주입한 경우에 비하여 약 7~8배 높은 값이었다. 미생물이 접종된 시료에서는 24일 이후 용출된 Fe가 감소하기 시작하였고 황산염 주입 이후 감소양상은 더욱 두드러졌다. 그러나 미생물을 접종하지 않은 비교시료에서는 용액 내 Fe 함량이 지속적으로 증가하여 97일 경과시 93 mg/L까지 용출되었다(Fig. 3(d)). 비교시료에 비하여 미생물 시료에서 시간이 경과함에 따라 Fe가 감소한 것은 용존 Fe가 황화물 침전 등의 과정을 통해 용액으로부터 제거되었음을 나타낸다. 토양 내에서 중금속에 비하여 Fe 함량이 매우 높은 점과 중금속과 철 화합물 사이의 친화력을 감안할 때 이러한 Fe 거동은 용존 중금속의 거동에 영향을 미칠 것이다.

3.3.3. 황산염 함량 변화

황산염은 혐기성 지질조건에서 황산염환원 박테리아에 의해 전자수용체로 이용되어 환원되기 쉬우며 HS^- 등의 반응성이 좋은 환원성 황을 형성하여 용존 금속 이온과 쉽게 결합하여 황화물(sulfide)을 형성, 침전시킨다. 반응 기간 내에 관찰된 황산이온의 함량 변화를 Fig. 4에 나타내었다.

유산염을 탄소원으로 주입한 경우, 미생물이 접종된 시료는 1일 경과 시까지 1.8~3.1 mg/L의 황산이온이 용출되었으며 이후 황산이온은 감소하여 59일까지 계속 검출한계 이하로 나타났다. 반면 비교시료에서는 24일까지 1.3~4.5 mg/L의 황산이온이 계속 검출되었다. 이는 화학적 황산염 환원에 비하여 빠른 속도로 토착 황산염환원 박테리아에 의한 환원이 진행되었기 때문으로 판단된다. 60일 경과 후 250 mg/L의 황산염을 투입하였을 때 유산염을 주입한 미생물 시료에서는 하루 동안 90 mg/L의 황산이온이 감소한 반면 비교시료에서는 250 mg/L의 황산이온이 검출되어 접종한 토착 미생물 중 황산염환원 박테리아에 의해 다량의 황산염이 빠르게 환원된 것으로 보인다(Fig. 4(a)). 그러나 미생물이 하루 만에 약 90 mg/L의 황산염을 이처럼 빠르게 환원할 수 있는지 여부는 의문이며 이에 대해서는 추가 연구가 필요하다. 80일이 경과하며 비교시료에서 급격하게 황산염 함량이 감소되었는데 이는 위에서 말한 바와 같이 멸균 토양 내에 생존해 있던 박테리아가 활성화된 결과인 것으로 추측된다.

포도당이 주입된 경우, 11일 경과 후에 검출한계 이하로 나타난 비교시료에 비해 1일 경과 후에 검출한계

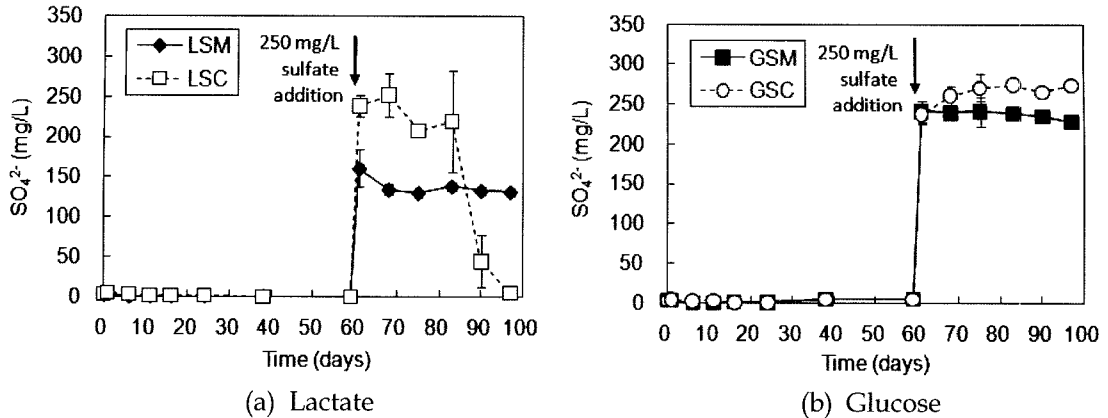


Fig. 4. Variation of sulfate over time. LSM: microbial slurry supplied with lactate. LSC: abiotic control slurry supplied with lactate. GSM: microbial slurry supplied with glucose. GSC: abiotic control slurry supplied with glucose.

이하로 나타난 미생물 시료에서 토양 내 황산염을 빠르게 환원시켰으며 60일 경과 후 황산염을 투입하자 미생물 시료에서는 황산염이 점차 감소하여 97일 제 약 230 mg/L로 나타났다. 하지만 비교시료에서는 주입한 황산염 함량이 크게 변화하지 않았다(Fig. 4(b)).

3.3.4. 중금속 및 비소 함량 변화

혐기적 환경에서 미생물 활성화에 의한 중금속 및 비소의 변화를 시간에 따라 관찰하였다. 탄소원에 따른 전체적인 차이를 살펴보면, Fe 함량 변화에서도 나타났듯이 낮은 초기 pH의 영향으로 인하여 유산염에 비하여 포도당을 공급하였을 경우 대부분의 중금속이 높은 초기 용출량을 보인 것이 특징적이다(Fig. 5). 또한 유산염을 주입한 경우 미생물 시료와 비교시료 사이에 시간에 따라 용출된 중금속 함량이 있어 두드러진 차이를 보이지 않은 반면, 포도당을 주입한 경우에는 비교시료에 비하여 미생물 시료에서 중금속들이 용액으로부터 빠른 속도로 제거되는 결과를 보였다. 이는 위에서 말했듯이 초기의 낮은 pH가 서서히 상승하며 중금속이 특정 고체로 흡착되거나 이차광물로 공침전되었기 때문일 것이다. 시간에 따른 Zn, Pb, Ni의 거동이 Fe 함량 변화 추이와 거의 동일하므로 아마도 Fe 침전물과 연관이 있는 것으로 판단된다. 이 때 용존 중금속의 빠른 제거를 유도하는 Fe 침전물 형성은 단순히 pH 상승이라는 물리화학적 조건 때문이 아니라 황산염환원 박테리아와 밀접한 연관이 있는 것으로 보인다. 침전할 수 있는 Fe 화합물을 고려하여 볼 때, 주어진 혐기성 조건에서 용존 Fe가 대부분 Fe^{2+} 로 존재하는 사실로부터 산화환경에서 중금속을 잘 흡착하

는 $FeOOH$, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $Fe(OH)_3$ 등의 Fe(III) 광물 형성 가능성은 제외할 수 있기 때문이다. 따라서 혐기적 조건에서 Fe^{2+} 와 반응하여 침전할 가능성이 가장 높은 것은 황산염 환원 산물인 HS^- 및 S^{2-} 이며 (Abdelouas *et al.*, 2000; Ha *et al.*, 2006), 위에서 본 바와 같이 미생물에 의해 황산염 환원이 촉진된 결과는 이를 뒷받침한다. $FeCO_3$ 의 경우 침전 가능성이 있기는 하나 그 안정 영역이 매우 작은 것으로 나타난다(Stumm and Morgan, 1996).

Cd는 대부분 최저검출한계 이하의 값으로 나와 Fig. 5에 수록하지 않았다. Zn은 유산염이 주입된 경우 미생물 시료와 비교시료 간에 함량 차이를 보이지 않았고 지속적인 용출이 발생하지 않은 반면, 포도당이 주입된 경우 미생물 시료에서 초기에 용출된 Zn이 30일이 경과하면서부터 감소하기 시작하였다(Fig. 5(a)). 하지만 비교시료에서는 계속적으로 Zn이 용출되다가 황산염을 투입해 준 60일 이후 급격히 감소하는 양상을 보였다. Pb는 포도당을 주입하였을 때 비교시료에서 활발한 용출이 진행된 반면 미생물 시료에서는 Pb의 용출이 저해되는 것으로 확인되었다(Fig. 5(b)). 그러나 미생물이 집중되지 않은 비교시료에서 황산염 주입 이후에 용출된 Pb가 급격히 감소하였다. 이는 아마도 낮은 용해도를 갖는 $PbSO_4$ 의 침전 때문인 것으로 생각된다. 탄소원으로 유산염을 주입한 실험에서는 미생물 시료와 비교시료 사이에 차이를 보이지 않았다. Ni는 유산염 및 포도당을 공급한 경우 모두 Zn 및 Pb와 유사한 양상을 보였다(Fig. 5(c)). Cu는 유산염이 주입되었을 때 미생물을 접종한 시료에서 비교시료에 비하여 다소 낮게 용출되었다. 포도당을 주입하였을 경우

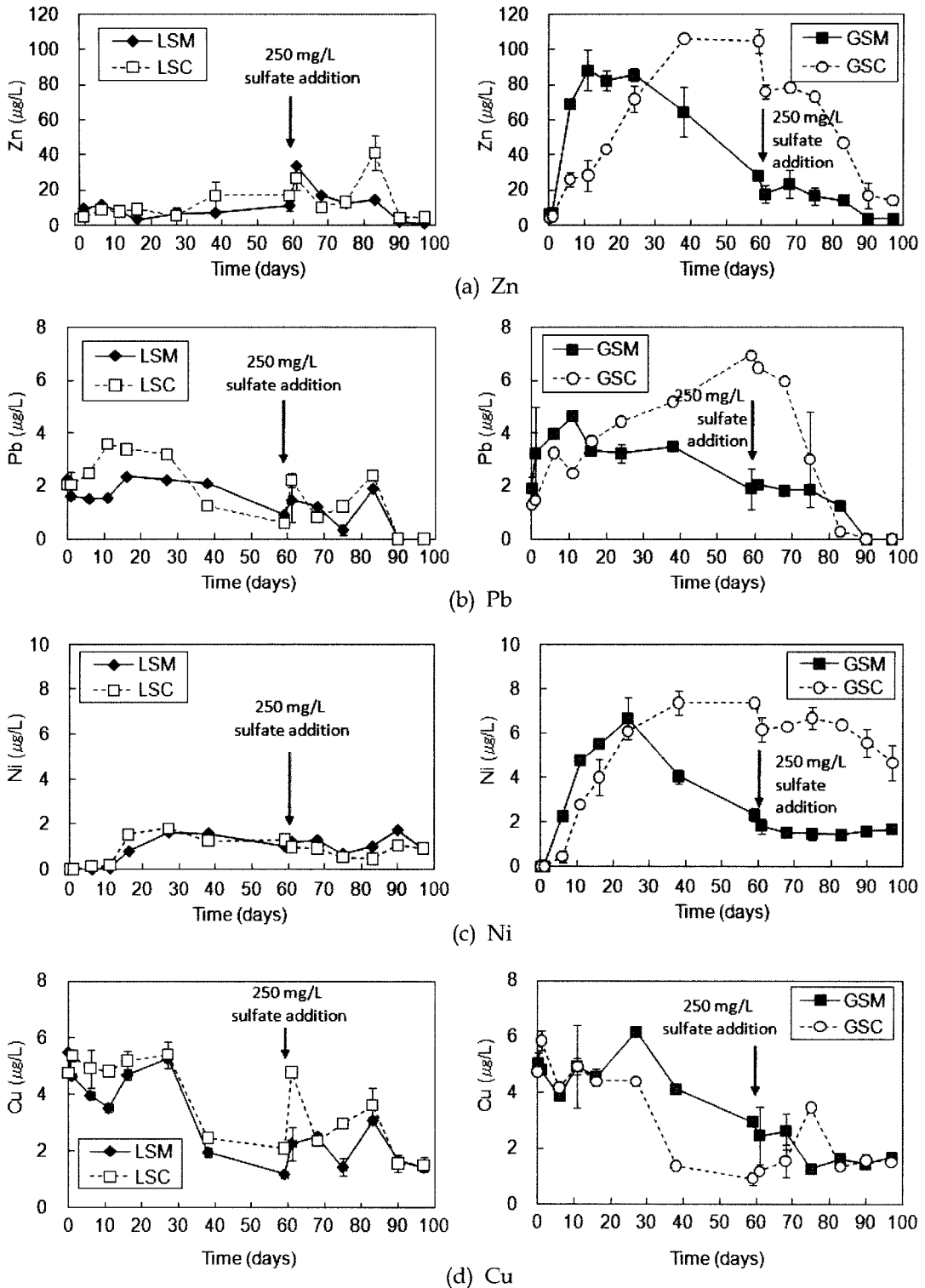


Fig. 5. Variation of Zn, Pb, Ni and Cu over time. LSM: microbial slurry supplied with lactate. LSC: abiotic control slurry supplied with lactate. GSM: microbial slurry supplied with glucose. GSC: abiotic control slurry supplied with glucose.

Zn, Pb, Ni와 반대의 경향을 보여 미생물 시료에서 높은 용출량을 나타내다 황산염을 주입하자 감소하였다(Fig. 5(d)). 이는 아마도 용존 유기물과 높은 친화력을 보이는 Cu의 지구화학적 특성상 유기 리간드와 결합한 상태로 존재하여 철 화합물로 혼입이 어려웠을 가능성이 있다.

Cr은 토양 내에 66 mg/kg의 높은 전함량을 보였으나 용출된 양은 수 $\mu\text{g/L}$ 정도로 매우 낮았다. 이는 반응이 혐기성 조건에서 진행되어 Cr(VI)이 환원되며 Cr(III)으로 침전되었기 때문으로 생각된다. 반응이 진행되는 동안 유산염과 포도당 모두 비교시료와 미생물 시료에서 시간에 따라 비슷한 용출량을 보이다 황산염이 투입된 이후 미생물 시료에서 용출된 Cr이 대폭 감소하였다(Fig. 6(a)). Cr의 경우 황산염 주입에 따른 침전 효과가 가장 확실하게 나타난 중금속이었으며 이는 아마도 황산염 환원 후 형성된 이차 광물에 용출된 Cr이 공침되어 고정화가 진행되었기 때문으로 판단된다.

As는 토양오염공정시험방법에 따른 분석시 연구 대상 토양을 오염시킨 주 원소로 나타난 바 있으며, 용

출량도 시험 대상 중금속 중 가장 높아 수백 $\mu\text{g/L}$ 의 범위로 용출되었다. 전체적으로 탄소원을 주입하였을 경우 비교시료와 미생물 시료에서 지속적인 용출 특성을 나타냈으며 둘 사이에 큰 함량 차이를 나타내지 않았다(Fig. 6(b)). 60일 째에 황산염이 투입된 이후 유산염을 주입한 미생물 시료에서 약 150 $\mu\text{g/L}$, 포도당을 주입한 미생물 시료에서 약 200 $\mu\text{g/L}$ 정도의 비소가 제거된 후 더 이상 용출되지 않고 일정하게 유지되었다.

황산염 주입의 효과는 미생물을 주입하지 않은 비교 시료에서 더욱 확연히 나타나 97일 경과시 미생물 시료에서는 두 탄소원 모두 약 600 $\mu\text{g/L}$ 의 비소 함량이 유지된 반면, 유산염 비교시료에서는 90 $\mu\text{g/L}$, 포도당 비교시료에서는 250 $\mu\text{g/L}$ 의 비소만이 용출되었다. 용출된 비소의 화학종을 확인한 결과 대부분의 경우 As(III) 형태가 주를 이루며 존재하였다(Fig. 7). 그러나 포도당을 넣어준 미생물 시료에서 24일이 경과하며 용출된 As 중 As(III)보다 As(V)의 함량이 점차 증가하였다가 황산염 주입 이후 다시 As(V)의 함량이 감소하

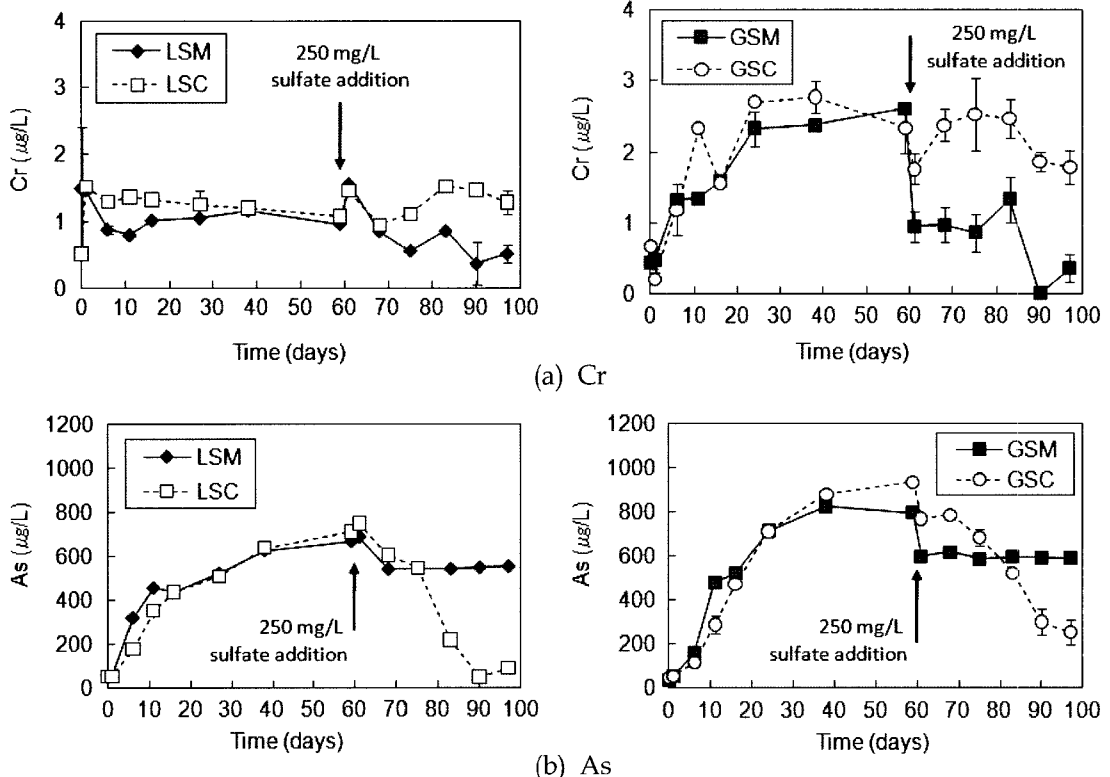


Fig. 6. Variation of Cr and As over time. LSM: microbial slurry supplied with lactate. LSC: abiotic control slurry supplied with lactate. GSM: microbial slurry supplied with glucose. GSC: abiotic control slurry supplied with glucose.

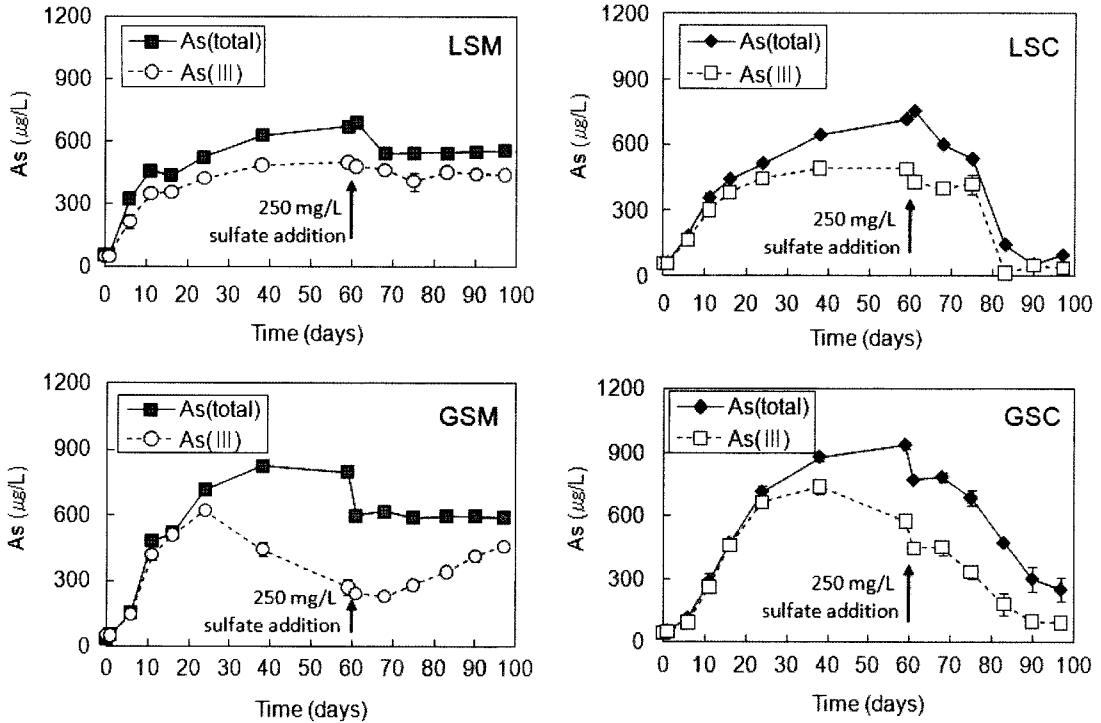
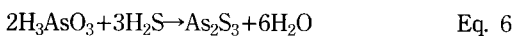
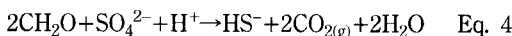


Fig. 7. Concentrations of total As and As(III). LSM: microbial slurry supplied with lactate. LSC: abiotic control slurry supplied with lactate. GSM: microbial slurry supplied with glucose. GSC: abiotic control slurry supplied with glucose.

였다. 이의 원인을 정확히 밝히는 것은 현재로서 어렵지만 황산염 주입을 받은 미생물의 활동에 의한 것임은 확실하다. 아마도 용출된 As가 산화되었다가 황산염 주입 이후 황산염 환원과 더불어 As(V)가 As(III)로 재환원된 것으로 판단된다.

As의 경우 환원 상태인 As(III)가 그 독성 및 이동도에서 산화 상태인 As(V)에 비해 월등히 높은 것은 사실이나 황산염 환원 결과 생성되는 H_2S 가 Eqs. 4~6에 의해 As(III)과 결합하여 As_2S_3 를 형성하며 침전하므로써 As(III)의 이동도를 낮추기도 한다(Newman *et al.*, 1997b).



일반적인 환경에서 비소는 주로 철 (수)산화물과 공침전 및 흡착되어 존재한다(Nickson *et al.*, 1998). 따라서 혐기적 조건에서 철 (수)산화물이 미생물학적 환원성 용해(reductive dissolution) 작용을 받으면 비소가 용액 중으로 다시 용출되기도 한다(예를 들면, Park

et al., 2006). 그러나 위에서 말했듯이 Fe^{2+} 상태로 존재하는 Fe가 황산염 환원 산물과 결합하여 FeS 등으로 침전되므로(Abdelouas *et al.*, 2000; Ha *et al.*, 2006) 이들 황화물에 비소가 공침전하거나 흡착되는 경우도 가능하기 때문에 단순히 철 (수)산화물의 환원성 용해가 As의 이동도를 증가만 시킨다고 단언하기는 어렵다. Fig. 6(b)에서 보이듯이 황산염 주입 후 증가하던 용존 As의 함량이 일정하게 유지되는 것은 이러한 Fe 침전물의 형성과 연관이 있는 것으로 생각된다. 다만 미생물을 접종하지 않은 비교시료에서 더욱 많은 양의 용존 As가 제거되는 메커니즘에 대해서는 보다 자세한 연구가 필요할 것이다.

3.3.5. 침전물 및 콜로이드의 광물학적 분석

실험 진행 후 60일이 경과하였을 때 250 mg/L의 황산염을 투입한 이후 각 반응 용액이 투명한 색에서 검은색으로 변화하기 시작하였으며 특히 유산염을 투입한 비교시료에서 78일이 경과하며 색깔의 변화가 가장 잘 나타났다(Fig. 8(a)). 포도당을 주입한 시료에서는 미생물 시료에서 용액이 검게 변하였다(Fig. 8(b)).

반응이 종료된 serum bottle 내부에 형성된 침전물

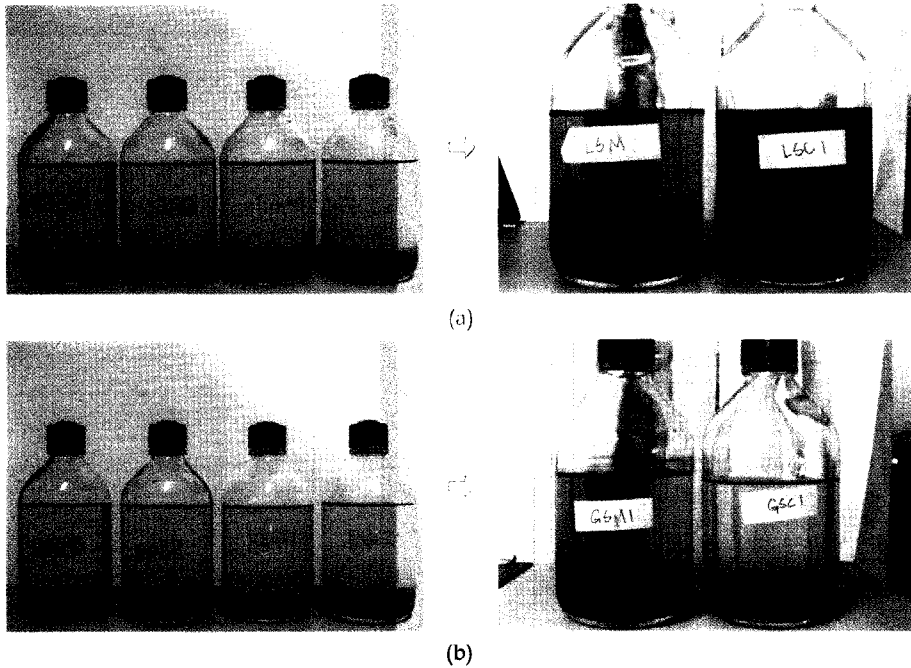


Fig. 8. Color change of solution in serum bottles after amendment with sulfate.

을 주의깊게 회수하여 건조한 후 XRD 분석을 수행하였다. 분석 결과 미생물을 접종한 포도당 시료에서 형성된 침전물의 피크는 상당 부분 환원된 황 화합물인 violarite($\text{Fe}^{+2}\text{Ni}^{+3}_2\text{S}_4$)의 피크와 일치하는 것으로 확인되었다(Fig. 9(a)). 침전물을 회수하는 과정 중에 토양 입자가 혼입되기 쉬우나 Fig. 9(a)에서 볼 수 있듯이 다른 일반적인 토양 광물의 피크가 거의 나타나지 않는 것으로 보아 침전물 분리가 성공적으로 수행된 것으로 판단된다. Warner *et al.* (1996)은 일반적 환경에서 violarite가 안정적으로 존재할 수 있음을 열역학적으로 밝힌 바 있다. 그러나 보다 정확한 침전물의 동정을 위해서는 SEM-EDS 등을 통한 분석결과가 수행되어야 할 것이다. 반면 유산염 및 포도당을 공급한 비교시료에서 형성된 침전물은 lead arsenate(PbAs_2O_6)의 피크와 어느 정도 일치하는 듯이 보이지만(Fig. 9(b)) 정확히 확정하기 어렵다. 미생물 시료에서 확인된 violarite 침전물은 철 환원 및 미생물에 의한 황산염 환원에 의하여 Fe^{2+} 가 포함된 황 화합물이 형성되었음을 나타낸다. 또한 이 침전물에 Ni 등의 중금속이 포함되어 있는 것은 Fe^{2+} -황 화합물에 중금속이 용액으로부터 공침전되어 토양수 및 지하수로부터 제거될 수 있음을 잘 나타내는 결과인 것으로 판단된다. 이상의 결과를 통해 볼 때 논토양에서 용출되기 쉬운

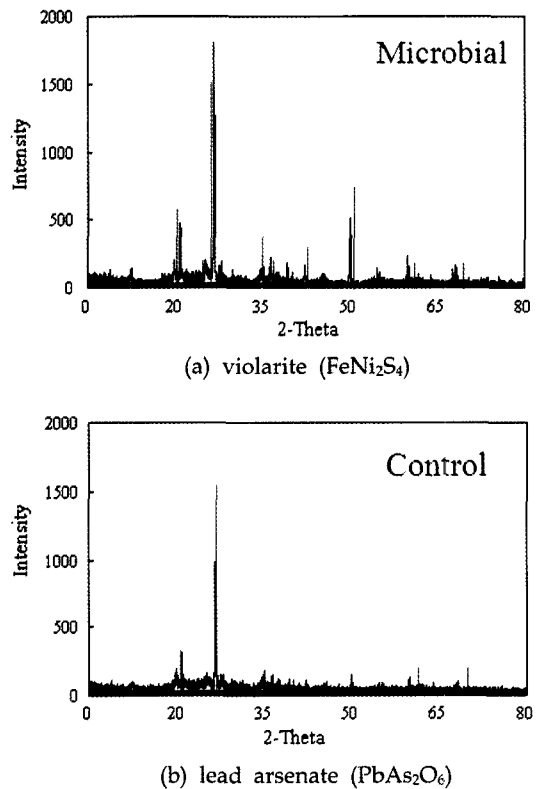


Fig. 9. XRD pattern of the precipitates.

중금속이 황산염환원 및 철환원에 의해 고정화되는 효과를 기대할 수 있을 것이다.

4. 결 론

중금속 및 비소로 오염된 폐금은 광산 주변 논토양을 대상으로 탄소원을 공급함으로써 토양 내 토착 미생물을 활성화하여 중금속 및 비소의 거동을 확인하였다. 왕수분해 및 토양오염공정시험법을 실시한 결과 연구지역의 토양은 주로 비소와 카드뮴의 오염이 심각하였다. 또한 SPLP, TCLP 및 연속추출을 통해 토양 내 중금속 및 비소의 용출특성을 파악한 결과 대부분 약산성 환경에서 용출되지 않아 토양 입자와 강하게 결합한 상태로 존재하였다. 약 100일간에 걸친 토착미생물에 의한 중금속 및 비소 고정화 실험 결과, 유산염을 공급하였을 때 실험 기간 중 pH는 7~8 내외를 유지하였으나 포도당을 공급한 경우에는 초기 평균 4.8의 pH를 보이다 이후 7.6까지 증가하였다. 이러한 pH 차이는 포도당을 공급하였을 때 Fe와 대부분의 중금속이 유산염에 비하여 높은 함량으로 용출된 원인으로 판단된다. 중금속 거동에 큰 영향을 미치는 Fe의 거동 특성을 확인한 결과 용출된 철은 Fe^{2+} 의 형태가 우세하였고 미생물 시료에서 용출되었던 Fe가 시간이 경과하며 점차 감소하였다. 포도당을 탄소원으로 주입한 경우 Zn, Pb, Ni 등의 중금속이 Fe와 거동을 같이 하며 미생물 시료에서 용존 함량이 감소하였다. 이는 황산이온 함량 등과 연관지어 볼 때 미생물학적 황산염 환원 산물과 Fe^{2+} 가 결합하여 침전할 때 이들 중금속이 공침전되었기 때문으로 여겨진다. 황산염 투입 효과를 파악하기 위하여 반응 도중 60일 째에 250 mg/L의 황산염을 주입하자 탄소원에 관계없이 미생물을 접종한 시료에서 Cr은 활발한 침전이 발생하였고 As는 점진적으로 용출되던 것이 중단되었다. 황산염 주입 이후 형성된 침전물을 회수하여 광물분석을 실시한 결과 미생물을 주입한 시료에서 환원된 황 화합물인 violarite($FeNi_2S_4$)가 확인되었으며 이는 혐기성 논토양에서 토착미생물을 활성화할 경우 독성 중금속이 침전되어 원위치에 고정화될 가능성을 보여주는 결과인 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 한국광해관리공단의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Abdelouas, A., Lutze, W., Gong, W., Nuttall, E.H., Strietelmeier, B.A. and Travis, B.J. (2000) Biological reduction of uranium in groundwater and subsurface soil. *Sci. Total Environ.*, v.250, p.21-35.
- Bae, D.Y., Kim, J.Y. and Ahn, G.G. (2008) Ecological health assessment and in situ pilot tests in the abandoned mine area. *J. Mine Reclamation Technol.*, v.2, p.178-192. (in Korean)
- Ha, W.-K., Lee, J.-U. and Jung, M.C. (2006) Study on geomicrobiological reductive precipitation of uranium and its long-term stabilization. *J. Korean Soc. Geosystem Eng.*, v.43, p.331-338. (in Korean)
- Jung, M.C. (1994) Sequential extraction of heavy metals in soils and a case study. *Econ. Environ. Geol.*, v.27, p.469-477. (in Korean)
- Jung, M.C. and Jung, M.Y. (2006) Evaluation and management method of environmental contamination from abandoned metal mines in Korea. *J. Korean Soc. Geosystem Eng.*, v.43, p.383-394. (in Korean)
- Kim, J.Y., Davis, A.P. and Kim, K.-W. (2003) Stabilization of available arsenic in highly contaminated mine tailings using iron. *Environ. Sci. Technol.*, v.37, p.189-195.
- Kloke, A. (1979) Content of arsenic, cadmium, chromium, fluorine, lead, mercury, and nickel in plants grown on contaminated soil. *UN-ECE Symp.* 325p.
- Ko, M.-S., Park, H.-S. and Lee, J.-U. (2009) Bioleaching of heavy metals from tailings in abandoned Au-Ag mines using sulfur-oxidizing bacterium *Acidithiobacillus thiooxidans*. *J. Korean Soc. Geosystem Eng.*, v.46, p.239-251. (in Korean)
- Lee, J.-U. and Chon, H.-T. (2000) Bacterial effects on geochemical behavior of elements: an overview on recent geomicrobiological issues. *Econ. Environ. Geol.*, v.33, p.353-365. (in Korean)
- Lee, J.-U., Kim, S.M., Kim, K.-W. and Kim, I.S. (2005(a)) Microbial removal of uranium from uranium-bearing black shale. *Chemosphere*, v.59, p.147-154.
- Lee, S.E., Lee, J.-U., Lee, J.S. and Chon, H.-T. (2005(b)) Cr (VI) reduction by indigenous bacteria in anaerobic sediment. *J. Korean Soc. Geosystem Eng.*, v.42, p.618-624. (in Korean)
- Lee, J.-U., Lee, S.W., Kim, K.-W., Lee, J.S. and Chon, H.-T. (2006) Geomicrobiological effects on arsenic behavior in anaerobic sediment from abandoned gold mine area. *J. Korean Soc. Geosystem Eng.*, v.43, p.448-457. (in Korean)
- Lee, S.H., Ko, J.I. and Lee, J.S. (2008) Assessment of stabilization efficiency in heavy metal-contaminated soils. *J. Mine Reclamation Technol.*, v.2, p.202-210. (in Korean)
- Liamleam, W. and Annachhatre, A.P. (2007) Electron donors for biological sulfate reduction. *Biotechnol. Adv.*, v.25, p.452-463.
- Lovley, D.R. and Coates, J.D. (1997) Bioremediation of metal contamination. *Curr. Opin. Biotechnol.*, v.8, p.285-289.
- Luptakova, A. and Kusnierova, M. (2005) Bioremediation of acid mine drainage contaminated by SRB. *Hydro-*

- metallurgy, v.77, p.97-102.
- Newman, D.K., Kennedy, E.K., Coates, J.D., Ahmann, D., Ellis, D.J., Lovley, D.R. and Morel, F.M.M. (1997(a)) Dissimilatory arsenate and sulfate reduction in *Desulfotomaculum auripigmentum* sp. nov. Arch. microbiol., v.168, p.380-388.
- Newman, D.K., Beveridge, T.J. and Morel, F.M.M. (1997(b)) Precipitation of arsenic trisulfide by *Desulfotomaculum auripigmentum*. Appl. Environ. Microbiol., v.63, p.2022-2028.
- Nickson, R., McArthur, J., Burgess, W., Ahmed, K.M., Ravenscroft, P. and Rahman, M. (1998) Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater. Nature, v.395, p.338.
- Park, J.M., Lee, J.S., Lee, J.-U., Chon, H.T. and Jung, M.C. (2006) Microbial effects on geochemical behavior of arsenic in As-contaminated sediments, J. Geochem. Explor., v.88, p.134-138.
- Song, D.-S., Lee, J.-U., Ko, I.-W. and Kim, K.-W. (2007) Study on geochemical behavior of heavy metals by indigenous bacteria in contaminated soil and sediment. Econ. Environ. Geol., v.40, p.575-585. (in Korean)
- Stookey, L.L. (1970) Ferrozine: a new spectrophotometric reagent for iron. Anal. Chem., v.42, p.779-781.
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1996) Aquatic chemistry, 3rd Ed. Wiley Interscience, 1022p.
- Uhrie, J.L., Drever, J.I., Colberg, P.J.S. and Nesbitt, C.C. (1996) In situ immobilisation of heavy metals associated with uranium leach mines by bacterial sulphate reduction. Hydrometallurgy, v.43, p.231-239.
- Warner, T.E., Rice, N.M. and Taylor, N. (1996) Thermodynamic stability of pentlandite and violarite and new E_H -pH diagrams for the iron-nickel sulphur aqueous system. Hydrometallurgy, v.41, p.107-118.
- Yang, J.E., Moon, D.H. and Ok, Y.S. (2008) Stabilization techniques for the soil contaminated with heavy metals. J. Mine Reclamation Technol., v.2, p.121-142. (in Korean)
- Yoo, K.K., Jeong, J.K., Sohn, J.S. and Lee, J.C. (2006) Application of sulfate-reducing bacteria for treatment of mine drainages. J. Korean Soc. Geosystem Eng., v.43, p.160-167. (in Korean)

2009년 9월 4일 원고접수, 2009년 10월 5일 게재승인