

생용출과 전기동력학을 연계한 통합기술을 이용한 비소 오염 토양의 정화

이근영¹ · 김경웅¹ · 김순오^{2*}

¹평주과학기술원 환경공학과, ²경상대학교 지구환경과학과 및 기초과학연구소

Remediation of Arsenic Contaminated soils Using a Hybrid Technology Integrating Bioleaching and Electrokinetics

Keun-Young Lee¹ · Kyoung-Woong Kim¹ · Soon-Oh Kim^{2*}

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

²Department of Earth and Environmental Sciences and Research Institute of Natural Science, Gyeongsang National University

ABSTRACT

The objective of the study was to develop a hybrid technology integrating biological and physicochemical technologies to efficiently remediate arsenic contaminated lands such as abandoned mine area. The tailing soil samples contaminated with As at a high level were obtained from Songchon abandoned mine, and the content of arsenic and heavy metals as well as physicochemical properties and mineral composition were investigated. In addition, two sets of sequential extraction methods were applied to analyze chemical speciations of arsenic and heavy metals to expect their leachability and mobility in geoenvironment. Based on these geochemical data of arsenic and heavy metal contaminants, column-type experiments on the bioleaching of arsenic were undertaken. Subsequently, experiments on the hybrid process incorporating bioleaching and electrokinetics were accomplished and its removal efficiency of arsenic was compared with that of the individual electrokinetic process. With the results, finally, the feasibility of the hybrid technology was evaluated. The arsenic removal efficiencies of the individual electrokinetic process (44 days) and the hybrid process incorporating bioleaching (28 days) and electrokinetics (16 days) were measured 57.8% and 64.5%, respectively, when both two processes were operated in an identical condition. On the contrary, the arsenic removal efficiency during the bioleaching process (28 days) appeared relatively lower (11.8%), and the result indicates that the bioleaching process enhanced the efficacy of the electrokinetic process as a result of mobilization of arsenic rather than removed arsenic by itself. In particular, the arsenic removal rate of the electrokinetics integrated with bioleaching was observed over than 2 times larger than that obtained by the electrokinetics alone. From the results of the study, if the bioleaching which is considered a relatively economic process is applied sufficiently prior to electrokinetics, the removal efficiency and rate of arsenic can be significantly improved. Consequently, the study proves the feasibility of the hybrid process integrating both technologies.

Key words : Arsenic contaminated soils, Bioleaching, Electrokinetics, Hybrid technology

요 약 문

본 연구의 목적은 국내 폐광산 지역 광미 등과 같은 비소 오염토양을 효과적으로 정화할 수 있는 생물학적 기술과 물리화학적 기술을 연계한 통합 기술을 개발하는 것이다. 이를 위해 폐광산인 송천 광산에서 비소를 다량 함유하고 있는 광미를 채취하여 비소와 중금속 함량을 정량적으로 분석하고 광미의 다양한 물리화학적 특성과 광물조성 등을 파악하였다. 그리고 광미 내 존재하는 비소와 중금속 종들의 존재형태별 상대함량을 분석하여 각 원소들의 용출성과 이동도를 예측하기 위하여 연속추출법을 이용하였다. 이러한 광미와 광미 내 존재하는 비소 및 중금속 오염물질의 기본적인 지구화학적 분석 자료를 바탕으로 비소의 생용출(bioleaching)에 대한 컬럼실험을 수행하였다. 그리고 생용

*Corresponding author : sokim@gnu.ac.kr

원고접수일 : 2009. 2. 12 심사일 : 2009. 2. 23 게재승인일 : 2009. 4. 1

질의 및 토의 : 2009. 6. 30 까지

출과 전기동력학적 공정을 연계한 통합공정으로 비소를 제거한 실험을 실시하여 전기동력학 단일공정만 적용했을 때와의 비소의 제거효율을 비교하여 통합공정의 적용 가능성을 평가하였다. 연구결과, 동일한 조건에서 44일간 운전하였을 때 전기동력학 공정만을 개별적으로 적용했을 때와 생용출(28일)과 전기동력학 (16일) 기술을 연계한 통합공정을 적용했을 때의 비소 제거효율은 각각 57.8%와 64.5%로 나타났다. 그리고 생용출(28일)에 의한 비소 제거효율은 11.8% 정도로 상대적으로 매우 낮게 나타나서, 생용출은 비소를 제거하기 위한 공정이라기보다는 비소의 이동을 증가시키는 공정으로, 이후 연계하여 적용되는 전기동력학적 공정에 의한 비소의 제거효율을 향상시키는 것으로 판단된다. 특히 전기동력학 공정을 단독으로 적용했을 때보다 생용출 공정을 연계했을 때 비소의 제거 속도가 두 배 이상으로 증가하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 비교적 경제적인 생용출 공정을 충분히 적용한 후 전기동력학적 공정을 적용하게 된다면, 비소의 제거효율 뿐만 아니라 제거속도 또한 향상된다는 것을 뒷받침해 줌으로써 두 기술을 연계한 통합공정의 적용 가능성과 향상성을 입증한다고 하겠다.

주제어 : 비소 오염 토양, 생용출, 전기동력학, 통합기술

1. 서 론

우리나라에서 과거에 많이 개발된 금은광상을 포함한 금속광상에서는 비소를 함유한 유비철석이 다량 산출되어 이의 산화에 의한 비소의 용출현상으로 토양과 수계 등의 주변 환경 오염이 초래되고 있다. 이러한 비소는 고대로부터 독극물로 이용될 정도로 인체에 치명적인 뿐만 아니라 급성 및 만성 중독에 의해 간, 신장, 피부 등에서 암을 유발하는 물질로 알려져 있다. 비소는 토양 및 자연수 등의 자연환경에서 +3, +5, 0, -3 등의 매우 다양한 산화가로 나타나는데, 0가 비소는 자연 상에서 산출빈도가 매우 낮고 -3가 비소는 극도의 환원환경에서만 산출되기 때문에 자연환경에서 가장 산출빈도가 높은 아비산이온(+3가)과 비산이온(+5가)에 대하여 대부분의 연구가 집중되어 오고 있다(Williams and Silver, 1984; Inskoop et al., 2002). 비소는 자연환경에서 산화음이온(oxyanion) 형태로 존재함으로써 일반적으로 양이온 형태로 존재하는 다른 중금속 오염물질과 상이한 거동 특성을 보인다. 특히 보통의 중금속 오염물질들이 지중에서 pH가 증가하면 산화물, 수산화물 등과 공침전되거나 또는 수화된 금속산화물, 유기물, 점토 등에 흡착되어 이동도가 감소하는 반면에 비소는 이와 반대로 pH가 증가함에 따라서 흡착력이 떨어져 이동도가 증가하는데, 이는 흡착제와 산화음이온 사이의 정전기적인 반발력 때문이다. 따라서 중금속을 다량 함유한 산성의 폐광미와 같은 오염 토양을 석회(lime) 등을 이용해서 pH를 조절함으로써 중금속의 용출을 방지하여 주변 환경으로 중금속 오염물질이 확산되지 않도록 하는 고형화안정화 등의 정화기술을 적용시켰을 때는 오히려 비소의 이동도를 증가시키는 결과를 초래할 수도 있다.

최근 들어 자연환경에서 미생물 활동이 비소의 거동에

지대한 영향을 미친다는 사실이 밝혀지면서 이에 대한 연구들이 활발히 이루어지고 있다. 지중에서 미생물들은 아비산 형태의 비소를 산화시키거나 비산이온을 환원시키는데 관여함으로써 비소의 용해도, 이동도, 생흡수도, 그리고 독성 등의 특성을 좌우하여 지중에서 비소의 거동에 영향을 미치게 된다. 지금까지 16종의 미생물들이 비소를 에너지원이나 전자 공여체 또는 전자 수용체로 이용하여 비소의 산화 환원에 기여하는 것으로 알려졌다(Oremland and Stolz, 2003). 이러한 미생물학적 비소 변환작용의 주요 기작으로는 이화적 환원(dissimilatory reduction)과 독성저감작용(detoxification)으로 나눌 수 있다(Macur et al., 2001; Macur et al., 2004). 이화적 환원은 미생물들이 혐기성 상태에서 호흡할 때 비산이온 형태의 비소를 최종적인 전자 수용체로 이용함으로써 발생하는 비산이온의 주요한 환원 기작이다. 이에 비해 독성저감작용은 미생물 세포에 존재하는 비소 저항성 유전자에 의해 세포내에서 비산이온을 아비산이온으로 환원시킨 뒤 세포 밖으로 배출하는 기작으로 이화적 환원이 혐기성 상태에서만 발생하는데 비하여 해독작용은 혐기성 뿐만 아니라 호기성 환경에서도 발생할 수 있어 호기성 환경에서 아비산이온이 비산이온과 화학적으로 비평형 상태로 존재할 수 있도록 한다(Shorin et al., 1997; Newman et al., 1998). 위에서 언급한 미생물의 직접적인 비소 변환작용 외에 미생물들의 활동에 의한 3가 철 산화물의 환원성 용해에 의해서도 비소의 이동도가 증가할 수 있다(Lovely, 1993; Grantham et al., 1997).

생용출(bioleaching)은 생물학적 오염토양 정화기술의 일종으로 토착미생물이나 외부주입 미생물을 이용하여 오염 물질을 용출시켜 회수하는 기술이다. 특히 광미와 같은 토양에는 중금속 종들이 용해도가 낮은 황화물 형태로 존재하는데 미생물은 이러한 중금속 황화물을 용해성 염으로

변환시켜서 중금속 오염물질을 제거 회수할 수 있도록 한다. 오염물질을 용출시켜 제거하기 위하여 화학물질을 사용하는 전통적인 용출방법에 비하여 생용출은 공정이 간편하고 경제적이며 특히 이차적인 오염 발생 가능성을 줄일 수 있다는 장점이 있다.

전기동력학적 오염토양 정화기술은 다른 정화기술과 비교하여 수리전도도가 낮은 불투수성의 점토질 토양에 효과적인 것으로 알려져 있다(Page and Page, 2002; Virkutyte et al., 2002). 습윤한 토양에 직류전기를 공급하게 되면 전기이동, 전기삼투, 전기영동, 그리고 물의 전기분해와 같은 다양한 물리화학적 현상들이 발생하게 된다. 양극에서 일어나는 물의 전기분해반응으로 생성된 수소이온이 이동하면서 오염물질에 대한 공극수로의 탈착이나 용해반응 등을 향상시켜 토양 내에 존재하는 오염물질의 용해도와 이동도를 증가시킨다. 하지만, 음극 쪽에 가까운 토양과 같이 pH가 높은 지역에서는 흡착과 침전반응들이 우세해서 오염물질들의 이동도가 감소한다. 공극수에 존재하는 오염물질들은 전기이동, 전기삼투, 그리고 확산 등과 같은 기작들에 의해 토양 내에서 이동하여 제거되어진다. 양전하를 띤 오염물질들은 전기이동과 전기삼투와 같은 복합적인 이동기작들에 의해서 음극으로 이동하게 된다. 반면에 비소와 같이 음전하를 띤 오염물질들의 전기이동은 상반된 방향의 전기삼투에 의해서 저하된다. 전기동력학적 오염토양 정화기술에 주로 적용되는 전기장의 세기는 20-200 V/m이고(Probstein and Hicks, 1993), 전류밀도는 1-10 A/m²이다(Alshawabkeh et al., 1999). 전기동력학적 기술을 적용하여 오염토양을 정화할 때 오염물질의 이동방향과 제거효율은 다양한 인자들에 의해서 영향을 받는데 대표적인 것들로는 오염물질의 농도와 이동도, 토양의 종류와 구조, 공극유체와 토양 경계면에서 발생하는 화학반응, 공극유체의 전기전도성 등을 들 수 있다(Virkutyte et al., 2002). 국내에서도 전기동력학적 기술을 이용한 오염토양 정화를 위한 연구들이 다수 진행되어 왔다. 이러한 연구들을 세분하여 보면, 먼저 중금속 오염 토양 또는 퇴적토 등의 정화를 위한 연구들이 가장 많이 수행되어졌고(김수삼 외, 2004; 한상재 외, 2005; 이명호와 장연수, 2008; 이명호, 2008; 박성우 외, 2008; 조정민 외, 2009; 신현무, 2009), 그 외 펜턴 공정과 연계한 연구들이 이루어졌다(박지연 외, 2005a; 2005b; 박지연 외, 2006).

위에서 소개한 두 종류의 오염토양 정화기술을 통합하게 되면 각각의 기술들이 가지고 있는 단점들을 극복할 수 있을 뿐만 아니라 오히려 상승효과를 기대할 수 있다.

전기동력학적 기술만을 적용했을 때 오염물질의 제거 효율은 오염토양에 존재하는 초기 오염물질의 존재형태에 따라 좌우된다(Kim and Kim, 2001; Kim et al., 2002). 즉, 결합력이 비교적 큰 황화물/유기물 결합형태, 철·망간(수)산화물 결합형태 등으로 존재하는 오염물질들은 전기동력학적 기술에 의해 처리되기 위해 상대적으로 많은 시간을 요구하므로 기술의 효율성을 저하시키는 원인이 된다. 그러나 황화물/유기물 결합형태의 오염물질 일부도 전기동력학적 기술로 제거 가능하다는 연구결과도 보고되었다(Zhou et al., 2005). 하지만 생용출에 기여하는 미생물은 이러한 이동도가 낮은 형태의 오염물질들을 용해/용출시킴으로써 전기동력학적 공정에서 제거하기 용이한 형태로 변환시켜 효율을 향상시킬 수 있다. 뿐만 아니라 생용출 공정의 관점에서 볼 때는 전기동력학적 기술로 오염물질을 제거했을 때 전기장 내 오염물질의 일정한 방향으로의 이동은 생용출 후 효과적으로 오염물질을 회수하는데 기여할 수 있다. 이러한 상호 보완적인 장점들뿐만 아니라, 통합된 기술로서 얻을 수 있는 보다 더 유리한 장점으로는 전기동력학적 기술을 적용하기 전에 생용출을 수행한다면 전기동력학적 기술을 단독으로 적용했을 때보다 공정시간과 비용을 줄일 수 있다는 것이다. 다시 말하면, 전기동력학적 기술을 향상시키기 위하여 지금까지 연구 개발된 대표적인 향상기법으로는 오염토양의 처리 전 pH 조절 또는 전해질 용액의 화학적 처리 등이 있는데 이와 같은 전통적인 향상기법을 적용하는데는 고비용이 소요되는 반면 생용출이 통합된 기술에서는 경제적으로 저렴한 탄소원 등의 물질들만 투여해 줌으로써 미생물의 대사 작용을 활성화시킬 수 있고 오염물질의 이동도를 증가시킬 수 있다. 특히 본 연구의 대상 오염물질인 비소는 지중에서 미생물의 활동에 의해서 그 거동 특성이 좌우되기 때문에 토착 미생물의 대사 작용이나 독성저감작용을 활용한 생용출을 이용하는 것은 화학적 물질의 투여에 의한 용출에 비하여 이차적인 오염을 최소화함으로써 친환경적인 정화기술로 고려될 수 있으며 실제 오염토양에 본 공정을 적용할 때 유해한 화학물질들의 주입을 최소화할 수 있어 작업환경의 위해성을 줄일 수도 있다.

중금속 오염토양을 대상으로 전기동력학적 기술과 미생물을 연계한 연구사례는 국내외적으로 극히 드물다. 황산화 미생물을 이용한 생용출과 전기동력학적 기술을 연계하여 오염토양으로부터 Cu를 제거하는 연구가 수행되었는데(Maini et al., 2000), 전기동력학적 기술만을 적용한 단일공정과 비교하여 66%의 비용 저감을 얻었다. 이 연구 역시 전기동력학적 처리기술의 고비용 문제를 생물학

적 연계를 통해 해결 할 수 있음을 제시한 예로 볼 수 있다. Reddy et al.(2003)은 Cr(VI)로 오염된 토양에 전기동력학적 기술을 이용하여 미생물 활성화를 위한 영양분을 주입하여 Cr(III)로의 환원을 시도한 바 있다. 이 연구는 전기동력학적 기술을 이용하여 중금속을 토양으로부터 제거하는 관점은 아니지만, 독성이 낮고 이동도가 적은 Cr(III)로의 환원을 유도하는 데 두 기술이 통합된 사례로 볼 수 있다.

본 연구의 목적은 국내 폐광산 지역 광미 등과 같은 비소 오염토양을 효과적으로 정화할 수 있는 생물학적 기술과 물리화학적 기술을 연계한 통합 기술을 개발하기 위하여 폐광산인 송천 광산에서 비소를 다량 함유하고 있는 광미를 채취하여 비소와 중금속 함량을 정량적으로 분석하고 광미의 다양한 물리화학적, 광물학적 특성 등을 파악하였다. 그리고 광미 내 존재하는 비소 외 중금속 종들의 존재형태별 상대함량을 분석하여 각 원소들의 용해도와 이동도를 예측하기 위하여 연속추출법을 이용하였다. 이러한 광미와 광미 내 존재하는 비소 및 중금속 오염물질의 기본적인 지구화학적 분석 자료를 바탕으로 하여 비소의 생용출에 대한 컬럼실험을 수행하였다. 그리고 생용출과 전기동력학적 공정을 연계한 통합공정으로 비소제거 실험을 실시하여 전기동력학 단일공정만 적용했을 때와의 비소의 제거효율을 비교하여 통합공정의 적용 가능성을 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시료 채취 및 전처리

본 연구에서 이용된 비소를 함유한 오염토양으로서의 광미는 강원도 강릉에 소재한 송천 폐광산 지역에서 채취하였다. 이 광산은 주로 금을 채광하다가 현재는 폐광된 광산이다. 채취된 광미는 건조 후 10번체(Tyler Standard Sieve #10, 체눈의 크기 2 mm)로 전처리한 후 다양한 물리화학적, 광물학적 분석을 실시하였고, 미생물

을 이용한 용출실험을 위해서는 습윤한 상태로 상온에서 보관하였다.

2.2. 시료의 물리화학적 특성 분석 및 비소와 중금속 농도 분석

건조 후 10번체로 전처리된 광미 시료를 이용하여 pH와 입도분포 등의 물리화학적 특성을 분석하였다. 광미 내 함유된 비소와 중금속들(Cd, Cu, Pb, Zn, Co, Cr, Ni, Mn, Fe)의 총농도(total concentrations)는 왕수분해법으로 분석하였다. 그리고 광미 내 존재하는 비소의 화학적 형태는 Wenzel et al.(2001)이 제안한 연속추출법을 이용하였고(Table 1), 생용출 시 비소의 거동에 크게 영향을 미치는 것으로 알려진 철과 망간의 화학적 형태는 Tessier et al.(1979)이 제안한 연속추출법을 이용하여 분석하였다(Table 2). 비소에 대한 기기분석은 흑연로-원자흡광광도계(Graphite Furnace-Atomic Absorption Spectroscopy, GFAAS, Perkin-Elmer 5100PC, USA)를 통하여 측정하였고, 다른 중금속 종들은 원자흡광광도계(Flame AAS, Perkin-Elmer 5100PC, USA)와 유도결합플라스마광도계 질량분석기(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy, ICP-MS, Agilent 7500CE, USA)를 이용하여 분석되었다.

2.3. 광물학적 분석

광미의 주요한 구성광물조성을 파악하기 위하여 X선 회절분석(X-ray diffractometry, XRD, SIEMENS D5005 Diffractometer, Cu-K α : 40 kV and 35 mA)을 실시하였다. 2 θ 범위와 주사속도는 각각 3 $^{\circ}$ -90 $^{\circ}$ 와 0.02 $^{\circ}$ /sec였다. X선 회절분석으로 소량의 광물조성까지 관찰하기 위하여 시료를 단계별로 나누어서 준비하였다. 먼저 맥석광물(gangue mineral)과 광석광물(ore mineral)을 구분하기 위하여 비중선별을 실시하였으며, 광석광물은 다시 자력분별을 이용하여 자성광물(magnetic minerals)과 비자성광물(non-magnetic minerals)로 구분하였다. 이렇게 시료를 세부적으로 준비한 이유는 광미 내 광석광물들의 양이 소량으로

Table 1. Sequential extraction method used to examine chemical speciation of arsenic in tailing soil (Wenzel et al., 2001)

Step (Target phase)	Extractant	Step time
I. non-specifically sorbed phases	1 g of soil, 25 ml of 0.05 M (NH ₄) ₂ SO ₄ , 20 $^{\circ}$ C, 4 h continuous agitation	4 h
II. specifically-sorbed phases	25 mL of 0.05 M (NH ₄)H ₂ PO ₄ , 20 $^{\circ}$ C, 16 h, continuous agitation	16 h
III. amorphous and poorly-crystalline hydrous oxides of Fe and Al phases	25 mL of 0.2 M NH ₄ -oxalate buffer, pH 3.25, 20 $^{\circ}$ C, 4 h, continuous agitation in the dark	4 h
IV. well-crystallized hydrous oxides of Fe and Al phases	25 mL of 0.2 M NH ₄ -oxalate buffer, pH 3.25, in a water basin at 96 \pm 3 $^{\circ}$ C, 30 min, continuous agitation in the light	30 min
V. residual phases	7.5 mL of HCl + 2.5 mL of HNO ₃ , 70 $^{\circ}$ C, 1 hr, continuous agitation	1 h

Table 2. Sequential extraction method used to examine chemical speciation of heavy metals in tailing soil (Tessier et al., 1979)

Step (Target phase)	Extractant	Step time
I. Exchangeable fraction	1 g of soil, 10 mL of 0.5 M MgCl ₂ , pH 7, 1 h, 25°C, continuous agitation	2 h
II. Carbonate and specifically adsorbed fraction	10 mL of 1 M NaOAc, pH 5 (adjusted with HOAc), 5 h, 25°C	6 h
III. Fe-Mn (hydro)oxides	(1) 20 mL of 0.04 M hydroxyl-ammonium hydrochlorite (NH ₂ OH HCl) in 25% HOAc, 95°C, 6 hr, occasional agitation (2) After extraction, extractant solutions were diluted to 20mL with DW and continuous agitation for 10 min	7 h
IV. Organic matter and sulfide	(1) 3 mL of 0.02 M HNO ₃ and 5 mL of 30% H ₂ O ₂ (adjusted to pH 2 with HNO ₃), 85°C, 2 hr, occasional agitation (2) 3 mL of 30% H ₂ O ₂ (adjusted to pH 2 with HNO ₃) added, 85°C, 3 hr, occasional agitation (3) After cooling, 5 mL of 3.2 M ammonium acetate (NH ₄ OAc) in 20% (v/v) HNO ₃ added (4) Dilution to a final volume of 20 mL with DW and agitation for 30 min	8 h
V. residual fraction	7.5 mL of HCl + 2.5 mL of HNO ₃ , 70°C, 1 hr, continuous agitation	1 h

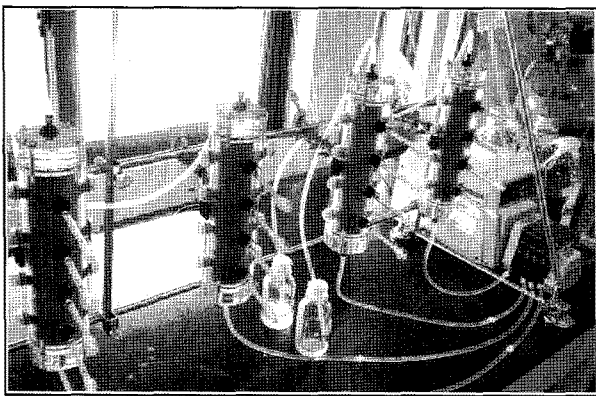


Fig. 1. Column apparatus for bioleaching experiment.

X선 회절분석에서 뚜렷한 피크가 잡히지 않기 때문에 각 광물들을 농집하여 보다 더 정밀한 광물 조성을 관찰하기 위한 것이었다. 이러한 광물조성을 통하여 비소의 용출원이 되는 일차 또는 이차 광물을 파악하고, 또한 비소의 거동에 영향을 미치는 철 등과 같은 중금속의 기원 광물을 밝혀낼 수 있다.

2.4. 생용출 컬럼 실험

생용출 컬럼실험을 위해 크기가 25 cm(L) × 3.5 cm(φ)의 폴리카보네이트 재질의 컬럼이 사용되었고(Fig. 1), 토착 미생물이 존재하고 있는 광미시료를 컬럼 내에 충전하여 사용하였다(bulk density 약 1.5 g/cm³). 토착미생물을 위한 탄소원으로는 Lee et al.(2002)가 비소 용출에 관여하는 미생물 종들에 가장 효과적이라고 제안한 10mM의 글루코오스 용액을 용출액으로 사용하였고, 혐기성 환경 조성을 위해 용출액 내에 질소가스가 지속적으로 주입되

었다. 사용된 컬럼에는 용출액 유입구와 유출구 만이 존재하여 외부의 산소 등과의 접촉이 최소화되어, 컬럼 내부는 혐기성 환경에 가깝다고 말할 수 있다. 용출액의 초기 pH는 0.1 N NaOH를 이용하여 중성범위(7-8)로 조절되었고, 주입은 상향흐름(upward flow) 방식으로 수행하였다(constant flow rate 약 18 ml/hr). 실험은 총 28일간 진행되었고, 용출액의 시간에 따른 철, 망간, 비소 농도 변화와 pH, Eh가 모니터링 되었다.

2.5. 전기동력학 단위 기술을 이용한 비소 제거 실험

컬럼 생용출 실험에 이용된 컬럼을 전기동력학적 공정에 적합하게 수정 보완하여 수평으로 위치시킨 다음 전기동력학 실험을 수행하였다(Fig. 2). 직류 전원 공급장치(Biorad DC power supply, PowerPac 200, 5-200V, 0.01-2A 200W)를 이용하여 10 mA 세기로 정전류(constant current) 방식으로 전류를 공급해 주었으며, 공정기간은 44일로 duplicate로 수행하였다. 전기동력학 실험에 사용된 양극과 음극 전해질 용액은 각각 0.1 M Na₂CO₃와 0.1 M NaOH였으며, 연동펌프(peristaltic pump)(Masterflex, 1-100 rpm, 3 heads)를 이용하여 순환시켜 주었다. 전기동력학적 공정기간 중 전압 변화과 전기삼투량 등을 모니터링 하였으며, 공정이 끝난 후 토양 pH의 변화와 제거된 비소의 농도뿐만 아니라 존재형태별 제거양상 등을 모니터링 하였다.

2.6. 생용출과 전기동력학 통합 기술을 이용한 비소 제거 실험

생용출과 전기동력학 공정을 연계한 통합 공정에 대한

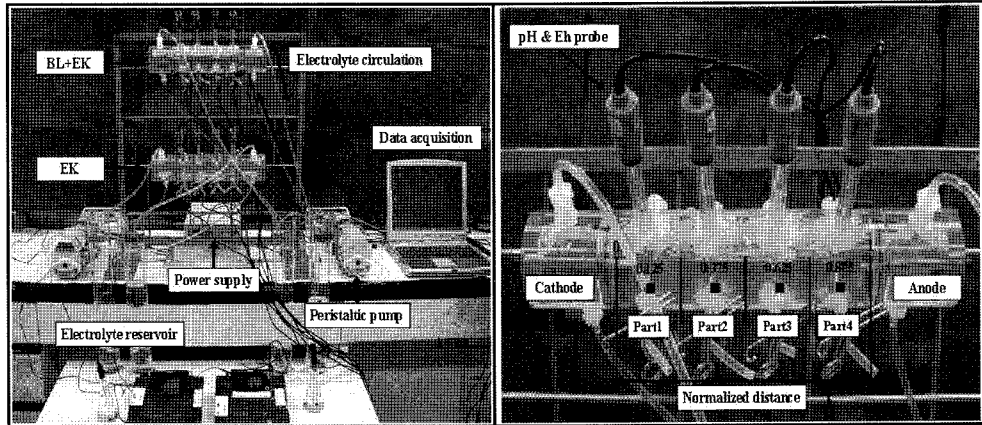


Fig. 2. Experimental apparatus for electrokinetic and integrated processing.

Table 3. Total concentrations of As and heavy metals in tailing soils (mg/kg)

Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
1,485	3,380	1,040	2,760	4,770	23.28	21,740	243.6	12.33	104.4	486.0

실험은 컬럼 생용출 실험(28일) 후 전기동력학적 공정(16 일)을 적용하여 총 44일 동안 수행하였다. 이 경우도 앞에서 설명한 바와 같이 각각의 실험을 duplicate로 수행하였다. 통합공정이 끝난 후 토양 pH의 변화와 제거된 비소의 농도뿐만 아니라 존재형태별 제거양상 등을 모니터링 하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 광미의 지구화학적 특성

광미의 초기 pH는 5.7로 측정되었으며, 입도분석결과 사질 양토(모래 55.5%, 실트 41.74%, 점토 2.76%)로 구성되어 있다. 광미에 대한 화학적 분석결과 다량의 비소와 중금속을 함유하고 있다(Table 3). 특히 비소와 철의 총농도가 각각 3,380 mg/kg와 21,740 mg/kg으로 가장 높게 나타났으며, 그 외 망간과 납 등도 높게 나타났다. 연속 추출법으로 분석된 비소와 철, 망간의 존재형태별 함량을 Fig. 3에 정리하였다. 비소의 경우 이동성이 크다고 생각되는 1단계부터 3단계까지의 연속추출법으로 분석된 함량은 78.6%로 높게 분석되었으며 특히 3단계의 비정질의 철-알루미늄 (수)산화물 형태의 함량비가 68.6%로 높게 나타났다. 그리고 광미 내 존재하는 철과 망간의 화학적 형태별 농도를 알아보기 위한 연속추출법 결과로부터, 철은 주로 잔류형태(residual phase, 5단계)로 존재하고 망간의 경우에는 주로 (수)산화물 형태(3단계)로 존재한다는 것을 알 수 있었다. 비소와 중금속 중들의 화학적 존재형

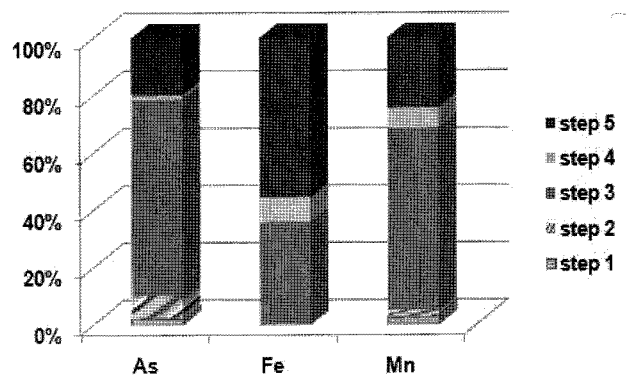


Fig. 3. Chemical speciation of As, Fe, and Mn in the tailing soil analyzed by sequential extraction method.

태별 함량은 주 구성광물 조성, 풍화 또는 변질 과정, 주변 환경조건 등과 같은 다양한 지구화학적 인자들에 의하여 좌우된다. 이렇게 연속추출법으로 분석된 비소와 중금속 중들의 존재형태별 조성으로부터 이동도와 생흡수도 등을 예측할 수 있다.

3.2. 광물조성

X선 회절분석에 의한 광미 내 주요 구성광물에 대한 조성을 Fig. 4에 나타내었다. 광미 내 존재하는 광물들은 크게 세 종류로 나눌 수 있다. 먼저 함량이 제일 높은 조암광물들을 포함하는 맥석광물들을 들 수 있고 광화 작용 시 생성된 일차 광석광물, 그리고 이러한 일차 광석광물이 지표에 노출되면서 풍화와 변질을 받아 형성된 이차 생성 광물 등으로 구분할 수 있다. 광물조성에서 특이한

점은 비소와 철을 함유하고 있는 주요한 이차 생성 광물로서 스코로다이트(scorodite, $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$)가 관찰되었다. 스코로다이트가 광석광물을 농집한 시료에서 뿐만 아니라 bulk 시료에서도 관찰되었던 것으로 보아(Fig. 4A와 4C) 그 함량이 상당히 큰 것으로 사료된다. X선 회절분석에서 관찰된 황철석과 극소량으로 본 분석결과에서는 관찰되지 않은 것으로 예상되는 유비철석과 같은 비소와 철을 함유한 주요한 일차 광석광물인 황화광물들이 풍화

됨으로써 스코로다이트와 같은 이차광물이 생성된다. 특히 이차 생성 광물들은 비소와 철의 생용출 공급원으로서 작용하는 것으로 판단된다. 혐기성 조건 하에서는 철 산화물들은 세균의 이화적 환원(dissimilatory reduction)에 의하여 용출되어지고 따라서 순차적으로 이러한 철 산화물에 흡착되어 있거나 공침되어 있는 비소도 또한 용출되어진다. 특히, 스코로다이트와 같은 이차 생성 광물들로부터 다음과 같은 대표적인 반응에 의하여 용출액에 2가 철 이온이나 비산 이온 또는 아비산 이온 등의 농도가 증가하게 된다.

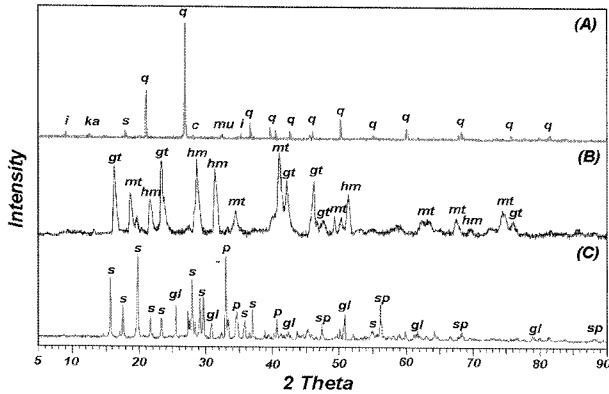
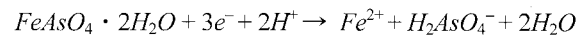
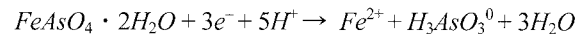


Fig. 4. Mineral composition measured by XRD. (A) bulk tailing sample (mainly gangue minerals)(i: illite, ka: kaolinite, s: scorodite, q: quartz, c: calcite, mu: muscovite), (B) magnetic ore minerals (gt: goethite, mt: magnetite, hm: hematite), (C) non-magnetic ore minerals (s: scorodite, gl: galena, p: pyrite, sp: sphalerite).

3.3. 생용출 컬럼 실험 결과

총 28일 동안 컬럼을 이용하여 생용출 실험을 수행하였다. Fig. 5에 컬럼 실험 결과를 요약하였다. 모든 실험 결과는 duplicates의 평균값으로 나타내었다. pH와 Eh는 유출액(effluent)에서 측정된 것이고, 7일이 경과한 시점부터 둘 다 상당히 많이 떨어지는 것을 볼 수가 있고, 이는 Fe, Mn, As 용출속도가 증가하는 시점과 일치한다. Fe와 Mn 결과에서, Mn이 Fe보다 용출이 빨리 시작되는 것처럼 보이지만, 스케일 차이가 많이 남으로 (Mn 0-40, Fe 0-1000) 실제로는 동시에 용출이 시작되는 것으로 판

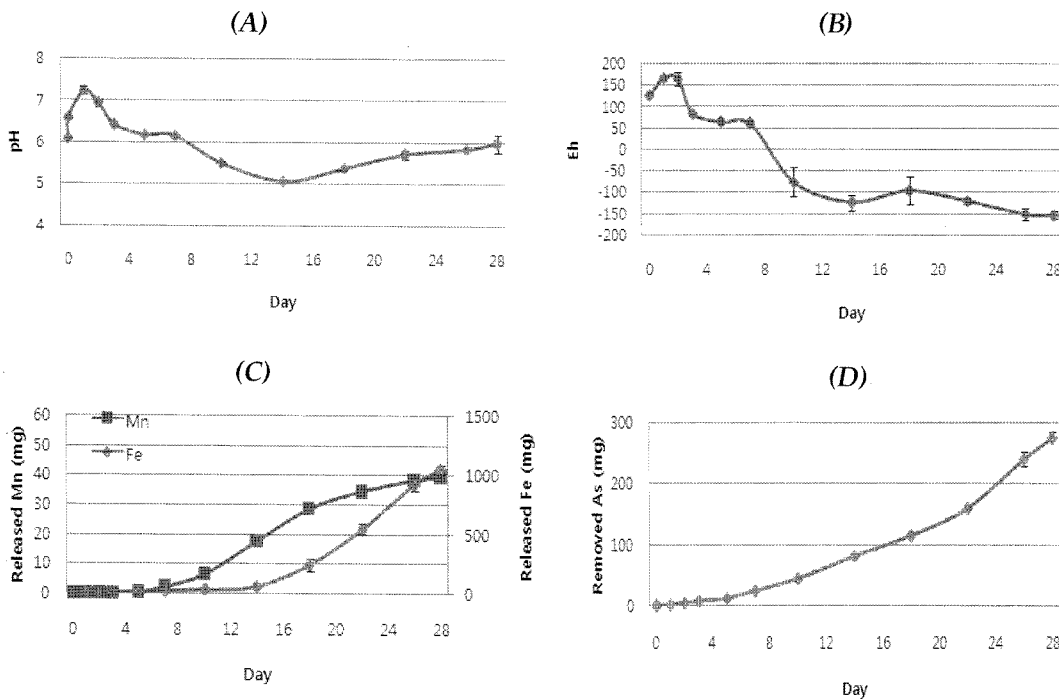


Fig. 5. Results of column bioleaching experiments. Variation of pH (A) and Eh (B) and released Fe & Mn (C) and As (D).

단된다. 보다 정확히 표현하자면, 지속적으로 증가하는 시점이 빨리 온다고 할 수 있다. 이런 차이는 미생물이 선택하는 전자수용체들 중에서 Mn이 Fe보다 우월하기 때문이다. Mn의 경우 실험종료 시점에서 평형상태로 가는데 볼 수 있는데, Fe와 As의 경우는 여전히 용출이 계속 진행되는 것으로 나타났다. 생용출에서 거의 제거가 되지 못하고, 즉, 생용출에서 킬럼 밖으로 나오지는 못했으나, 상당량의 비소가 결합력이 약해진 상태로 변환되는 것으로 보인다.

3.4. 전기동력학 단위 기술을 이용한 비소 제거 실험 결과

44일 동안 운전된 전기동력학 단위 공정을 이용한 비소 제거 실험 결과를 Fig. 6에 요약하였다. 공정 전후의 토양 pH 변화를 살펴보면 공정 후에 토양 pH가 매우 높게 증가했음을 알 수 있다(Fig. 6A). 이는 양극과 음극에 강한 염기성 전해질 용액을 공급해 주었고 지속적으로 물의 전기분해에 의해 생성되는 OH가 토양내로 전기이동된 것에 기인한다. 이러한 처리조건은 비소와 같이 음이온성의 오염물질을 제거하기 위해서 토양 pH를 증가시킴으로 용해와 탈착을 증진시켜 이동성을 극대화하기 위한 것이다. 전기삼투는 공정 기간 내 정전기삼투(normal electro-

smosis)로 이루어져 전기삼투 방향이 양극에서 음극으로 발생한 것을 알 수 있다(Fig. 6B). 그림에서 보는 바와 같이 비소가 음극 쪽이 아닌 양극 쪽으로 이동해서 제거되어지는 것을 알 수 있는데(Fig. 6C) 이는 음이온 형태로 존재하는 비소가 전기이동(electromigration)에 의해서 양극 쪽으로 이동한 것으로 판단된다. 본 실험에서는 전기삼투와 전기이동의 방향이 반대로 작용하였지만 전기이동이 우세하게 작용하여 비소는 양극으로 이동한 것으로 사료된다. 공정 후 광미토양에 잔류하는 비소의 농도는 초기농도에 비해 상당량 감소한 것으로 나타났다(Fig. 6D).

3.5. 생용출과 전기동력학을 연계한 통합 공정을 이용한 비소 제거 실험 결과

생용출을 먼저 실시한 후 전기동력학 공정을 적용한 통합공정에 의한 비소 제거에 대하여 고찰하였다. 총 운전 기간은 44일이었으며, 전반부 28일간은 생용출을 적용하고 후반부 16일 동안은 전기동력학 공정을 운전하였다. 앞서 언급한 동일한 운전기간인 44일 동안 전기동력학 기술만을 개별적으로 적용했을 때와 통합공정을 적용했을 때의 비소 제거효율을 Fig. 7에 비교하여 정리하였다. 그림에서 보는 바와 같이 비소의 제거효율은 28일간 생용출

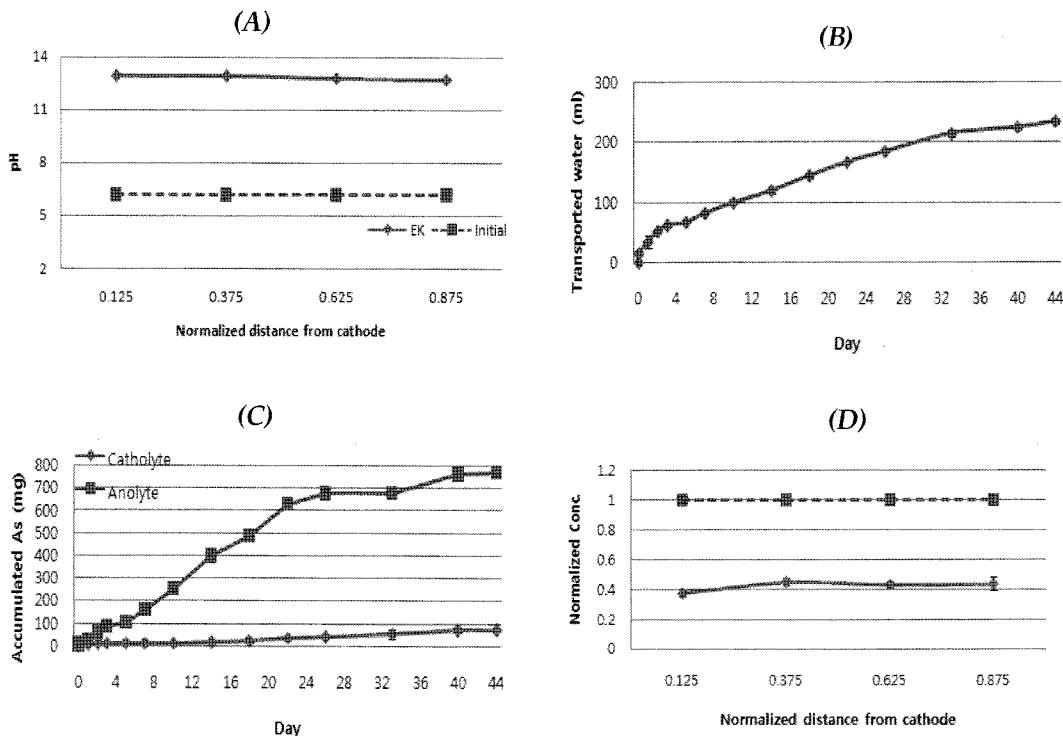


Fig. 6. Results of 44 day processing of individual electrokinetics. (A) variation of soil pH, (B) electroosmotic flow from anode towards cathode, (C) accumulated As measured in both electrolyte solutions, and (D) variation of residual As concentration in tailing soil after processing (normalized concentration calculated by the ratio of residual to initial concentrations).

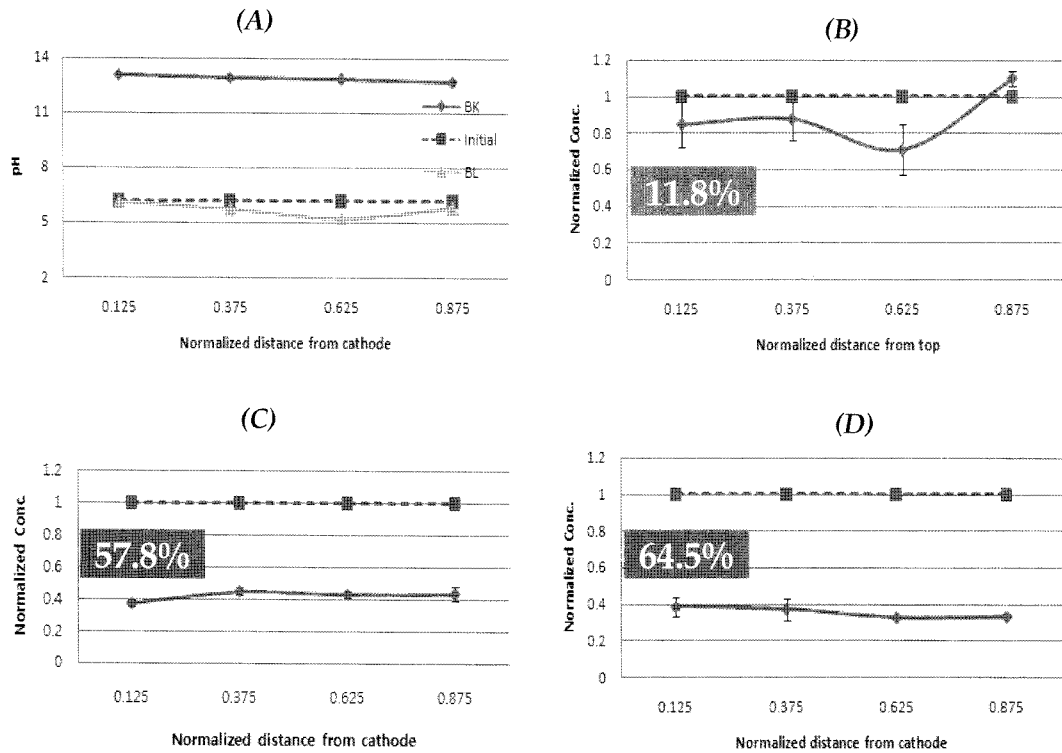


Fig. 7. Comparison of results of individual and integrated processing. (A) variation of soil pH after 44 day integrated processing (BK) and residual concentration in tailing soils and removal efficiencies of As after 28 day bioleaching (BL) (B), 44 day individual electrokinetics (C), and 44 day integrated processing (D) (normalized concentration calculated by the ratio of residual to initial concentrations).

개별 공정을 적용했을 때 11.8%, 44일간 전기동력학 공정만을 개별적으로 적용했을 때 57.8%, 그리고 28일의 생용출과 16일의 전기동력학을 연계한 44일간의 통합공정을 적용했을 때 64.5%로 나타났다. 흥미로운 사실은 생용출만을 적용했을 때 비소가 거의 제거되지 못하고, 오히려 컬럼의 하단부(0.875 지점)에서는 원래 함량을 넘어서고 있다(Fig. 7B). 하지만, 이어지는 16일 동안의 전기동력학적 공정에서 매우 빠른 속도로 제거가 이루어짐을 알 수 있다(Fig. 7D). 전기동력학 개별공정과 통합공정 내 전기동력학 공정 각각의 제거속도를 비교하면 먼저 개별 공정 시 양극 전해질 용액으로 유출되어 제거된 비소의 양은 778 mg이었고(Fig. 6C) 이는 44일 동안 제거된 양이므로 제거속도는 17.7 mg/day이었고 이 때의 제거효율은 57.8%이다(Fig. 7C). 이를 기준으로 통합공정 내 전기동력학 공정의 제거속도를 계산하기 위하여 먼저 통합공정 내 전기동력학 공정만의 제거효율을 산정해 보면 통합공정의 총 제거효율이 64.5%이고 생용출 공정의 제거효율이 11.8%이기 때문에(Fig. 7B와 7D), 전기동력학 공정만의 제거효율은 52.7%이다. 따라서 개별 전기동력학 공정의 비소 제거효율과 제거량을 기준으로 통합공정 내 전

기동력학 공정에 의하여 제거되어진 비소량은 약 709 mg이며 이는 16일 동안 제거된 양이므로 제거속도는 44.3 mg/day로 계산할 수 있다. 따라서 생용출 공정과 연계한 통합공정에서의 전기동력학적 제거속도는 개별 공정으로 적용했을 때보다 약 2.5배 증가한다는 것을 알 수 있다. 즉, 생용출에서는 비소가 컬럼 밖으로 제거되지 못하지만, 상당량의 비소가 결합력이 약해진 상태로 변환되어, 이후 전기동력학 공정에 의해 쉽게 제거되어지는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 기대했던 바와 같이 두 기술을 통합했을 때 얻을 수 있는 효과와 일치한다고 하겠다. 한 가지 고려해야 할 사항은 통합공정 중 생용출 단계에서 5가 비소(As(V))에서 3가 비소(As(III))로 바뀌게 되고 이러한 3가 비소는 대부분 전하를 띠지 않는 $H_3AsO_3^0$ 형태로 존재하기 때문에 이후 연계되어지는 전기동력학적 공정에서 전기이동 기작에 의한 양극으로의 제거가 방해받을 수 있을 것으로 생각되어 질 수 있다. 하지만, 토양 pH가 10~12로 증가하고(Fig. 7A), pH 9 이상에서는 3가 비소도 $H_2AsO_3^-$ 형태의 oxyanion 형태로 존재하기 때문에 이 경우에도 역시 전기이동에 의해서 양극으로 제거될 수 있을 것으로 판단된다.

Table 4. Removal of each As speciation evaluated sequential extraction method (mg/kg)

	Initial conc.	BL 28 ^a					BL 28 +EK 16 ^b				EK 44 ^c			
		Normalized distance from top					Normalized distance from cathode							
		0.125	0.375	0.625	0.875		0.125	0.375	0.625	0.875	0.125	0.375	0.625	0.875
Step I	15.40	39.00	28.10	23.10	7.300	15.40	44.50	33.80	20.10	5.300	18.40	11.60	4.100	
Step II	346.0	266.0	189.5	131.9	226.5	170.6	187.2	193.7	162.6	170.7	289.0	261.4	188.7	
Step III	2,680	2,216	2,081	1,340	2,828	576.6	497.2	529.8	556.0	656.6	652.0	778.6	724.0	
Step IV	286.3	150.2	322.7	83.20	221.6	76.10	73.80	78.20	76.00	69.10	116.0	89.20	76.80	
Step V	439.4	323.0	439.5	369.8	465.0	424.8	299.0	365.4	326.8	369.4	421.4	293.8	275.0	
Sum^d	3,767	2,994	3,060	1,947	3,748	1,263	1,102	1,201	1,142	1,271	1,497	1,435	1,269	
Total digestion^e	3,747	3,072	3,172	2,080	3,933	1,270	1,130	1,132	1,084	1,377	1,338	1,436	1,262	
Recovery^f	100.5	97.47	96.46	93.64	95.29	99.48	97.49	106.1	105.3	92.29	111.9	99.90	100.5	

^abioleaching for 28 days, ^bbioleaching for 28 days and electrokinetic process for 16 days, ^celectrokinetic process for 44 days, ^dsum of concentrations from step 1 to step 5 of sequential extraction, ^etotal concentrations analyzed by aqua regia digestion, ^f(sum of concentrations of sequential extraction/concentrations of total digestion)*100(%)

Table 5. Removal efficiencies of each As speciation evaluated sequential extraction method (%)

	BL 28 ^a					BL 28 +EK 16 ^b					EK 44 ^c				
	Normalized distance from top					Normalized distance from cathode									
	0.125	0.375	0.625	0.875	Avg.	0.125	0.375	0.625	0.875	Avg.	0.125	0.375	0.625	0.875	Avg.
Step I	-153	-82.8	-50.5	52.4	-58.6	-0.03	-189	-120	-30.6	-84.9	65.4	-19.8	24.6	73.5	35.9
Step II	23.1	190	132	91.9	109	50.7	45.9	44.0	52.99	48.4	50.7	16.5	24.5	45.5	34.3
Step III	17.3	22.4	50.0	-5.50	21.1	78.5	81.5	80.2	79.25	79.9	75.5	75.7	71.0	73.0	73.8
Step IV	47.5	-12.7	70.9	22.6	32.1	73.4	74.2	72.7	73.46	73.4	75.9	59.5	68.8	73.2	69.3
Step V	26.5	-0.02	15.8	-5.83	9.12	3.32	32.0	16.8	25.63	19.4	15.9	4.10	33.1	37.4	22.6
Average	20.5	18.8	48.3	0.51	22.0	66.5	70.8	68.1	69.70	68.8	66.3	60.3	61.9	66.3	63.7
Total digestion	15.3	12.5	29.1	-0.10	11.8	61.4	62.8	67.1	66.57	64.5	62.7	55.2	57.0	56.4	57.8

^abioleaching for 28 days, ^bbioleaching for 28 days and electrokinetic process for 16 days, ^celectrokinetic process for 44 days

3.6. 개별공정과 통합공정별 비소의 화학적 존재형태에 따른 제거양상 비교

Table 1에서 제시한 연속추출법을 이용하여 44일간 전기동력학 공정만을 단독으로 적용하였을 경우와 생용출과 전기동력학을 연계한 통합공정을 적용했을 경우를 비교하여 비소의 존재형태별 제거양상을 고찰하였다(Tables 4와 5). 먼저 Fig. 7에 도시된 총합량 기준 제거효율과 Table 5에 제시된 연속추출법으로 산정한 제거효율을 비교하여 보면, 전함량인 경우 28일간 생용출, 28일간 생용출 후 16일간 전기동력학을 연계한 통합공정, 그리고 전기동력학 공정만 적용한 경우 각각의 제거효율은 11.8%, 64.5%, 57.8%로 나타났으며, 연속추출법인 경우 세 가지 공정의 제거효율은 각각 22.0%, 68.8%, 63.7%로 나타나서 연속추출법으로 계산한 제거효율이 다소 높게 나타났다. 통합공정과 전기동력학 개별공정의 제거효율을 비교하여 보면, 전함량 기준으로는 약 6.7%, 연속추출법인 경

우 5.1% 정도 통합공정의 제거효율이 증가한 것을 알 수 있다. 비록 제거효율의 상승폭이 크지 않다고 하더라도, 비용 측면에서 44일 동안 EK 개별공정으로 적용했을 때 보다 28일의 생용출과 16일의 전기동력학을 연계한 통합공정이 훨씬 경제적이기 때문에 통합공정의 향상효과를 확인할 수 있었다. Tables 4와 5의 결과에서 보듯이, step 1에서 추출되는 존재형태는 생용출만 적용했을 때는 제거효율이 오히려 감소(초기 농도보다 더 높아집히는 것을 알 수 있는데 이는 이동도가 비교적 큰 존재형태로 비소가 전환되었다는 것을 의미하며 이렇게 화학적 존재형태가 변환됨으로써 연계되는 전기동력학 공정으로 쉽게 제거되어질 수 있다. 본 공정은 44일간 운전하였는데 Tables 4와 5에 나타난 결과로부터 공정기간을 더 늘리면 통합공정의 제거효율을 증가시킬 수 있을 것으로 판단된다. 그 이유는 이동성이 비교적 큰 step 1의 존재형태가 생용출 후 급격히 증가했을 뿐만 아니라 통합공정에서도

그와 같은 형태의 비소가 아직까지 많이 잔류하고 있어서 전기동력학 공정 기간을 증가시킬 경우 이러한 형태로 존재하는 비소는 비교적 쉽게 제거되어질 것이라는 것을 예상할 수 있기 때문이다.

4. 요약 및 결론

최근 들어 오염토양에 대한 전국적인 실태파악과 더불어 오염토양 정화사업이 지속적으로 추진되고 있다. 특히 그 동안 국내에 산재한 다수의 폐광산 지역에 대한 오염 현황이 조사되어 그에 따른 다양한 관리방안의 모색과 더불어 정화사업이 추진되고 있다. 하지만 아직까지도 조사되어지지 않고 방치되어 있는 폐광산이 많이 남아있어서 이들 폐광산은 점오염원으로 작용하여 주변 수계와 토양을 오염시켜 농작물에 피해를 줌으로써 우리의 인체 건강을 위협하고 있다. 이러한 폐광산 지역에서는 주로 중금속에 의한 오염이 심각한데 이는 광석광물에 수반되는 공생 원소들의 대부분이 유해한 중금속 중들이기 때문이다. 특히 우리나라에서 과거에 많이 개발된 금은광상을 포함한 금속광상에서는 비소를 함유한 황철석 또는 유비철석이 다량 산출되어 이의 산화에 의한 비소 용출로 주변 환경의 오염이 매우 심각하다. 따라서 비소 오염토양에 대한 효과적인 정화기술의 개발이 매우 시급한 실정인데 지금까지는 주로 비소 오염토양을 고품화안정화 등의 기술에 치우쳐 정화함으로써 비소를 완전히 제거하지 않음으로 인하여 정화 후에도 잠재적인 용출이 예상되어지고 있다. 특히 비소는 타 중금속 오염물질들과 지중에서 상이한 거동 특성을 보이기 때문에 이를 고려한 정화기술의 개발이 절실하다. 이에 본 연구에서는 비소 오염토양으로부터 비소를 제거할 수 있는 효과적인 기술을 개발하고자 수행되어졌다.

본 연구에서는 생물학적 기술과 물리화학적 기술인 생용출과 전기동력학 등 두 종류의 오염토양 정화기술을 연계한 통합공정을 적용함으로써 각각의 기술들이 가지고 있는 단점들을 극복할 뿐만 아니라 오히려 통합공정에 의한 상승효과를 얻고자 하였다. 연구결과, 물리화학적 기술인 전기동력학만을 개별적으로 적용했을 때보다 생용출과 연계된 통합공정을 적용했을 때 제거효율은 111.6% 증가했으며, 제거속도 또한 2.5배 증가하는 것을 알 수 있었다. 뿐만 아니라 비소의 이동성을 증가시키기 위하여 물리화학적 공정만을 적용할 때 선행되어야 하는 화학적 약품의 투여 대신 통합공정에서는 상대적으로 친환경적인 생물학적 공정을 이용함으로써 2차적인 환경오염의 유발

을 억제할 수 있다. 그리고 동일한 운전기간 동안 전기동력학 공정만을 적용했을 때보다 통합공정을 이용했을 때 화학약품 투여, 전기에너지 등의 비용을 절감할 수 있기 때문에 경제적인 측면에서도 효율성을 높일 수 있으리라 예상된다. 요약컨대, 본 연구의 결과는 비교적 경제적인 생용출 공정을 충분히 적용한 후 전기동력학적 공정을 적용하게 된다면, 비소의 제거효율과 제거속도의 향상뿐만 아니라 경제성과 친환경성 또한 확보할 수 있다는 것을 뒷받침해 줌으로써 두 기술을 연계한 통합공정의 적용 가능성과 향상성을 입증한다고 하겠다. 그러나 생용출 공정 이후 환원된 형태의 3가 비소가 전기동력학적 공정에서 완벽히 제거되지 못한다면 이는 독성과 이동성이 더 높은 3가 비소가 토양내에 잔존하게 됨을 의미하므로 위해성의 증가를 초래할 수 있다. 그러므로 3가 비소의 확실한 제거와 처리 후 토양 내 비소의 안정성 평가에 대한 연구가 병행되어야 할 것으로 사료된다.

사 사

본 논문은 2005년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2005-041-D00447)을 받아 수행된 연구이다.

참 고 문 헌

김수삼, 김병일, 한상재, 김정환, 2004, 납으로 오염된 철성분 함유토의 동전기 정화 특성에 세척제가 미치는 영향, 지하수토양환경, 9(1), 54-62.

박성우, 조정민, 류병곤, 김경조, 백기태, 양중석, 2008, Zn와 Ni로 오염된 토양의 산을 이용한 전처리 및 산순환 동전기 정화의 타당성 연구, 지하수토양환경, 13(6), 17-22.

박지연, 김상준, 이유진, 양지원, 2005a, 동전기-펜던 공정에서 phenanthrene 제거에 대한 전해질 이온세기의 영향, 지하수토양환경, 10(4), 18-25.

박지연, 김상준, 이유진, 양지원, 2005b, 동전기-펜던 공정을 이용한 2차원 토양 정화장치에서의 phenanthrene 제거, 지하수토양환경, 10(5), 11-17.

박지연, 김상준, 이유진, 양지원, 2006, 동전기-펜던 공정에서 전해질의 전극반응이 처리효율에 미치는 영향, 지하수토양환경, 11(1), 7-13.

신현무, 2009, 동전기를 이용한 유수지 오염 퇴적토내 Cd, Pb 및 Cr 제거, 지하수토양환경, 14(1), 68-77.

이명호, 2008, 중금속으로 오염된 점성토의 동전기영동에 의한 침강 거동에 관한 연구, 지하수토양환경, 12(3), 44-52.

- 이명호, 장연수, 2008, 중금속으로 오염된 점성토에서 동전기프로세스에 의한 탈착 특성, *지하수토양환경*, **12**(3), 23-28.
- 조정민, 류병곤, 박성우, 김경조, 백기태, 2009, 동전기 정화기술을 이용한 Zn, Ni, F 복합오염 토양의 정화, *지하수토양환경*, **14**(1), 36-43.
- 한상재, 김병일, 이군택, 김수삼, 2004, 납으로 오염된 철성분 함유토의 동전기 정화 특성에 세척제가 미치는 영향, *지하수토양환경*, **9**(1), 54-62.
- Alshawabkeh, A.N., Yeung, A.T., and Bricka, M.R., 1999, Practical aspect of in-situ electrokinetic extraction, *Journal of Environmental Engineering, ASCE*, **125**, 27-35.
- Grantham, M.C., Dove, P.M., and DiChristina, T.J., 1997, Microbially catalyzed dissolution of iron and aluminum oxyhydroxide mineral surface coatings, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 4467-4477.
- Inskip, W.P., McDermott, T.R., and Fendorf, S., 2002, Arsenic (V)/(III) cycling in soils and natural waters: chemical and microbiological processes, In: W.T. Frankenberger Jr. (ed.), *Environmental Chemistry of Arsenic*, Marcel Dekker, New York, p. 183-215.
- Kim, S.O. and Kim, K.W., 2001, Monitoring of electrokinetic removal of heavy metals in tailing-soils using sequential extraction analysis, *Journal of Hazardous Materials*, **B85**, 195-211.
- Kim, S.O., Kim, K.W., and Stüben, D., 2002, Evaluation of electrokinetic removal of heavy metals from tailing soils, *Journal of Environmental Engineering, ASCE*, **128**, 705-715.
- Lee, J.U., Lee, S.W., and Kim, K.W., 2002, Bioleaching of arsenic from mine tailings using indigenous microorganisms, *Proceedings of Environmental Biotechnology*, Palmerston North, New Zealand, p. 355-362.
- Lovely, D.R., 1993, Dissimilatory metal reduction. *Annual Reviews in Microbiology*, **47**, 263-290.
- Macur, R.E., Wheeler, J.T., McDermott, T.R., and Inskip, W.P., 2001, Microbial populations associated with the reduction and enhanced mobilization of arsenic in mine tailings, *Environmental Science and Technology*, **35**, 3676-3682.
- Macur, R.E., Jackson, C.R., Botero, L.M., McDermott, T.R., and Inskip, W.P., 2004, Bacterial populations associated with the oxidation and reduction of arsenic in an unsaturated soil, *Environmental Science and Technology*, **38**, 104-111.
- Maini, G., Sharman, A.J., Sunderland, G., Knowles, C.J., and Jackman, S.A., 2000, An integrated method incorporating sulfur-oxidizing bacteria and electrokinetics to enhance removal of copper from contaminated soil, *Environmental Science and Technology*, **34**, 1081-1087.
- Newman, D.K., Ahmann, D., and Morel, F.M.M., 1998, A brief review of microbial arsenate respiration, *Geomicrobiology Journal*, **15**, 255-268.
- Oremland, R.S. and Stolz, J.F., 2003, The ecology of arsenic. *Science*, **300**, 939-944.
- Page, M.M. and Page, C.L., 2002, Electroremediation of contaminated soils, *Journal of Environmental Engineering, ASCE*, **128**, 208-219.
- Probstein, R.F. and Hicks, R.E., 1993, Removal of contaminants from soils by electric field, *Science*, **260**, 498-503.
- Reddy, K.R., Chinthamreddy, S., and Saichek, R.E., 2003, Nutrient amendment for the bioremediation of a chromium-contaminated soil by electrokinetics, *Energy Sources*, **25**, 931-943.
- Sohrin, Y., Matsui, M., Kawashima, M., Hojo, M., and Hasegawa H., 1997, Arsenic biogeochemistry affected by eutrophication in Lake Biwa, Japan, *Environmental Science and Technology*, **31**, 2712-2720.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M., 1979, Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals, *Analytical Chemistry*, **51**, 844-851.
- Virkutyte, J., Sillanpää, M., and Latostenmaa, P., 2002, Electrokinetic soil remediation-critical overview, *The Science of the Total Environment*, **289**, 97-121.
- Wenzel, W.W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombi, E., and Adriano, D.D., 2001, Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure, *Analytica Chimica Acta*, **436**, 309-323.
- Williams, J.W. and Silver, S., 1984, Bacterial resistance and detoxification of heavy metals, *Enzyme and Microbial Technology*, **6**, 530-537.
- Zhou, D.-M., Deng, C.-F., Cang, L., and Alshawabkeh, A.N., 2005, Electrokinetic remediation of a Cu-Zn contaminated red soil by controlling the voltage and conditioning catholyte pH, *Chemosphere*, **61**, 519-527.