

금속환원미생물에 의한 수용액의 산화/환원전위 변화 및 생합성 맥키나와이트의 역할

Change of Oxidation/Reduction Potential of Solution by Metal-Reducing Bacteria and Roles of Biosynthesized Mackinawite

이 승 엽(Seung Yeop Lee)^{1,*} · 오 종 민(Jong Min Oh)¹ ·
백 민 훈(Min Hoon Baik)¹ · 이 용 재(Yong Jae Lee)²

¹한국원자력연구원 방사성폐기물기술개발부

(Korea Atomic Energy Research Institute, 989 Daedeok-daero, Yuseong-gu, Daejeon 305-353, Korea)

²연세대학교 지구시스템과학부

(Department of Earth System Sciences, Yonsei University)

요약 : 토양 하부 및 지하수에 생존하고 있는 미생물들이 지하수의 산화/환원전위 변화에 관여하는 사실을 알아보기 위해 미생물들을 주입한 수용액의 시간별 Eh 변화량을 측정하였다. 황산염환원 미생물이 주입된 경우 수용액의 Eh값이 5일 만에 -120 mV에서 -500 mV까지 떨어졌으며, 실험 결과 디설피리칸스 세균이 불가리스 세균보다 수용액을 환원하는 능력이 상대적으로 좋았다. 철환원 미생물인 스와넬라 세균의 경우 Eh값이 황산염환원 세균보다 조금 높은 -400 mV를 보여 주었다. 금속환원미생물에 의해 수용액의 Eh값이 떨어지는 동안 용존 황산염 혹은 산화철이 환원되고 맥키나와이트(FeS)라는 황화광물이 형성되기 시작하였다. 이러한 실험 결과를 바탕으로 일반 지하수의 산화/환원전위는 그 지하수에 생존하고 있는 지하미생물들의 대사 활동에 많은 영향을 받고 있다는 사실과 극환원된 지하수 및 생기원 황화광물들이 풍부한 지하 환경은 산화 핵종들이 환원된 형태로 침전되어 핵종 이동이 억제될 가능성이 높은 곳으로 판단된다.

주요어 : 산화환원전위, 금속환원미생물, 맥키나와이트, 황화광물, 핵종

ABSTRACT : In order to identify if bacteria surviving in soils and groundwater can change the oxidation/reduction potential of groundwater, Eh values of solution that contained bacteria were measured for 2 weeks. The Eh values of the solution reacted with sulfate-reducing bacteria decreased from -120 mV to -500 mV in 5 days, and *Desulfuricans* was superior to *Vulgaris* in reducing the solution. The Eh value was relatively higher for the solution containing *Shewanella*, iron-reducing bacteria, showing -400 mV. During the Eh decrease by the metal-reducing bacteria, a sulfide mineral such as mackinawite (FeS) started precipitating through the microbial reducing process for sulfate and ferric iron. These results show that the ORP of natural groundwater may be sensitive to the geomicrobial respiration. In addition, a subsurface environment where groundwater is highly reduced and sulfide minerals are largely biogenerated may be a good place to retard the migration of oxidized radionu-

*교신저자: seungylee@kaeri.re.kr

clides by making them precipitated as reduced forms.

Key words : Oxidation/reduction potential, metal-reducing bacteria, mackinawite, sulfide mineral, radionuclides

서 론

토양 및 지하수에는 미생물의 종류 및 개체수가 매우 많고 다양하다(Konhauser, 2007). 또한, 각기 종류에 따라 미생물의 형태 및 생존방식이 다르며, 토양 및 지하수의 심도가 깊어질수록 산소가 희박한 곳에서 생존하는 혐기성 미생물들이 대세를 이룬다(Ehrlich and Newman, 2009). 이러한 혐기성 미생물들은 금속원소를 환원시키는 금속환원미생물들(metal-reducing bacteria)을 포함하고 있으며 최근 이들이 주요 관심의 대상이 되고 있는데, 그 이유는 지하수에 용해되어 이동하는 각종 산화 금속이온 혹은 방사능 핵종(actinides) 등이 이들에 의해 쉽게 환원되거나 흡착 또는 광물화되는 생지화학적 변화가 발생하기 때문이다(Lovley, 1991; 이종운과 전효택, 2000; 노열 외, 2002; 이승엽 외, 2009).

본 연구에서는 금속환원미생물들에 의한 지하수의 산화/환원전위(ORP, oxidation/reduction potential) 변화와 특성에 관한 실험을 실시하였다. 일반적으로 지하수는 깊은 심도일수록 산소 농도가 희박해짐과 더불어 Eh (표준수소전극)값이 점차 낮아진다. 지표수와 같이 산소가 쉽게 녹아 들어갈 수 있는 조건에서는 Eh값이 플러스(+) 수백 mV의 값을 보이지만, 심부지하수는 마이너스(-) 수백 mV의 전위값을 갖는다(한정상, 1998). 지하수의 낮은 Eh값은 그 지하수가 오랜 기간 산소의 유입이 많지 않았고 지속적으로 환원상태를 유지하고 있었음을 가리킨다. 만약, 그 곳 지하에 시추를 하거나 외부의 산화지하수가 유입된다면, 그 지하수의 pH를 비롯하여 수용액의 화학적 상수 값이 변할 뿐만 아니라, Eh의 급격한 상승을 초래할 수 있다. 특정 지역 지하수의 Eh는 주변 환경 및 산소 농도 변화에 굉장히 민감하다.

pH와 더불어 지하수의 Eh값은 매우 중요하게 취급되는 지하화학적 인자(factor)로써, 대부분의 용존 금속이온이나 핵종원소들의 거동은 그 수용액의 pH 및 산화/환원전위 변화에 큰 영향을 받는다. 특히, 철 혹은 망간과 같은 전이금속원소들과 우라늄 및 플루토늄과 같은 핵종원소들은 동일한 pH

조건에서 산화/환원전위 변화에 매우 민감하게 반응하는 원소들이고 자신들의 산화수(oxidation state)가 바뀌게 되며(Zhang and Brady, 2002), 결과적으로 용해도 및 흡착도가 달라지게 된다. 따라서, 지하환경의 Eh값은 그 곳 용존 화학종들에게 직접적인 영향을 끼치는 지화학적 인자이며, 특별히 원자력 폐기물 관점에서 용존 핵종들의 거동에 큰 영향을 미치는 요소이다.

지금까지 어느 특정 지역의 지하수의 Eh는 단순히 그 지역의 고유값으로만 생각하여 왔다. 하지만, 지하수의 Eh값은 여러 원인(용존산소 농도, 특정 원소(산화 혹은 환원제 역할) 등)에 의해 결정되며, 본 연구에서는 특별히 지하미생물이 산화/환원전위의 변화에 미칠 수 있는 영향에 대해서 알아보았다. 이를 위해 본 실험에서는 금속환원미생물들에 의한 수용액의 Eh 변화를 2주 동안 관찰하였고, 부수적으로 생성되는 생광물(biogenic)의 광물학적 특징을 조사하였다.

실험방법

미생물의 농화배양

실험에 사용된 미생물의 종류는 총 3가지로써, 불가리스(*Desulfovibrio vulgaris* (ATCC 7757))와 디설피리칸스(*Desulfovibrio desulfuricans* (ATCC 29577)) 2종류와 산화철을 환원시킬 수 있는 쇼와넬라(*Shewanella putrefaciens* (ATCC BAA-1097)) 등 총 3가지 종류의 미생물을 사용하였다. 위의 미생물들은 미국 ATCC (American Type Culture Collection)사로부터 구입하였다. 불가리스와 디설피리칸스는 황산염환원 미생물(sulfate-reducing bacteria)로써 같은 *Desulfovibrio* 속이지만 다른 종이며, 공통점으로는 황산염(sulfate)을 황화물(sulfide)로 환원시킨다는 점이다. 이 미생물들은 혐기성 세균으로써 무산소 환경인 심부 지하에 주로 서식하며, 황(S)의 생지구순환(biogeocycle) 과정에 참여하면서 필요한 에너지를 얻는다(Barton and Hamilton, 2007).

ATCC사로부터 구입한 미생물들은 초기에 분말 상태로 작은 유리캡슐에 담겨 있었으며, 유리칼을 사용하여 캡슐을 절단하고 담겨진 세균분말을 준비된 액체배지에 분산시켰다. 배지 조성은 황산염 환원미생물(SRB)인 경우 오종민 외(2010)에 기술된 방법으로 준비하였으며, 철환원미생물(IRB, iron-reducing bacteria)인 경우에는 TSB (tryptic soy broth) 성분의 배양액(이승엽 외, 2009; Lee *et al.*, 2010)을 사용하였다. SRB에 대한 모든 실험 준비 과정은 글로브박스(N₂:CO₂ = 80:20) 안에서 수행되었다. SRB 미생물의 경우 세럼병(serum bottle) 배지에서 이틀간 배양하였으며, 온도는 30℃를 유지하였다. IRB 미생물은 일반 대기(산소를 포함하는)조건에서 배양하였으며, 삼각유리플라스크에 TSB 배양액과 미생물이 혼합된 상태로 하루 동안 120 rpm으로 교반하였다. 미생물의 성장은 배양액의 색깔 변화를 통해 확인하였다.

산화/환원전위(ORP) 관찰 실험

미생물에 의한 산화/환원전위(oxidation/reduction potential) 변화 및 측정을 위해 버퍼 수용액을 준비하였다. 버퍼 수용액은 100 mL 유리병에 탄산수소나트륨(NaHCO₃)을 30 mM 녹여서 준비하였으며 용존산소 제거를 위해 30분 이상 질소가스로 퍼징하였다. 외부미생물에 의한 오염을 막기 위해 용액은 JISICO사의 압열멸균기(98 kPa, 121 °C, 15분)로 멸균하였고, 각종 시약 및 성분의 주입시 0.2 µm 필터링을 거쳤다. 전자공여체로 젯산나트륨(Na-lactate) 10 mM이 주입되었으며 SRB 미생물의 경우 Fe(II)-sulfate (2 mM)를 전자수용체로 사용하였고, 스와넬라균의 경우에는 Fe(III)- citrate (2 mM)를 전자수용체로 사용하였다. 미생물의 총 주입량은 사전에 미리 배양된 성장배지에서 각각 1 mL씩 취득하여 주입하였고, 그 이후 2주 동안 수용액의 산화/환원전위 변화를 관찰하였다. Eh 측정을 위해 Horiba사의 F-51BW pH/mV meter 모델과 9300-10D ORP electrode를 사용하였으며, Eh 관련 실험, 측정 및 시료 채취는 글로브박스 내에서 수행하였다. 미생물 활동에 의한 수용액상의 부유 생성물 관찰을 위해 주사기를 이용하여 2 mL의 수용액을 필요시마다 채취하였다.

분석방법

주사기를 이용하여 용액 시료를 채취할 때, 0.2 µm 이상의 고형물은 멤브레인 필터로 거르고 곧바로 실체현미경(stereoscopy)을 이용하여 입자들을 확대하여 입자들의 크기, 분포 및 형태 등을 관찰하였다. 그리고, 필터의 고형물은 80℃ 오븐에서 12시간 건조시킨 후 전자저울로 무게를 측정하여 채취 용액 시료당 포함된 고형물의 양을 계산하고 일정 용액량에 대한 고형물의 생성량 및 증가량을 시간별로 계산하였다.

미생물에 의해 생성된 고체 부유물들의 광물 감정을 위해 X-선 회절분석기(XRD), 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM) 기기가 사용되었다. 주사기로 채취된 고형물들을 원심분리(10,000 rpm, 10분)하고 무산소 증류수로 여러 번 세척한 후, Glove box의 환원환경(N₂ gas) 하에서 충분히 건조시켰다. 광물 감정을 위해 먼저 XRD를 사용하였는데, 시료 분석 전까지 대기 중의 산소에 의한 산화를 피하기 위해 건조 시료를 진공 데시케이터에 넣고 질소가스로 충전한 후 분석 장소까지 운반하였다. XRD 분석은 Rigaku D/MAX-2500 (Japan) 모델을 사용하였으며, 2 theta 5~50°까지 1°/min의 스캔속도와 0.01 step size로 CuKα (40 kV/300 mA) 조건에서 분석하였다. 미생물에 의해 만들어진 생광물의 형태를 확인하고 표면 특징을 관찰하기 위해 FE-SEM (Hitach, S-4700)을 사용하였으며, 관찰할 시료는 글로브박스의 N₂ 환경에서 건조하여 질소 충전 진공 데시케이터로 분석 장소까지 운반하였다. 시료 관찰을 위해 SEM용 시편 홀더에 carbon tape를 붙이고 분말 시료를 고무 문질러 미세 입자들이 tape로부터 잘 떨어지지 않도록 하였다. 그리고, 진공 하에서 OsO₄로 분말 시료를 얇게 코팅(~10 nm)한 후 꺼내어 SEM 본체에 시료를 집어 넣고 관찰하였다. 고체 부유물들의 미세한 조직 및 구조를 관찰하기 위해 TEM을 이용하였으며, 탄소막이 있는 200 mesh Cu-grid를 핀셋으로 잡고 용액상에 분산된 고체 부유물들의 일부를 건져내고 Cu-grid 위의 수분을 킴와이프스 페이퍼로 흡수 제거한 후 시료를 관찰하였다. 필요에 따라서는 고체 시료를 Caldofix resin으로 굳히고 다이아몬드 칼을 사용하여 시편을 70 nm의 두께로 잘라 시편의 내부 구조를 관찰하였다. TEM 분석장비로는 JEOL JEM 2100F 모델을 사용하였으며, 200 kV의 가속전압 조건에서 필요에 따라

고형물에 대한 SAD (selected area diffraction) 이미지를 얻어 광물을 감정하였다.

연구결과 및 토의

미생물에 의한 수용액의 Eh 변화

각기 다른 3종류의 미생물에 의한 수용액의 Eh 변화 특성을 살펴보았다. 먼저, 불가리스 미생물의 경우 초기 수용액의 Eh값은 약 -120 mV였으며, 시간이 경과함에 따라 미생물의 활동에 의해 Eh값이 점차 낮아지기 시작하였다(그림 1a). 실험 시작 후 약 3일이 경과되었을 때 Eh값은 최대 약 -350 mV까지 떨어졌으며, 그 이후 약간의 변동은 있었으나 대체로 -300 mV 이하의 값을 유지하였다. Eh값이 낮아지면서 용액의 색 변화가 관찰되었는데, 초기의 맑은색이 점차 검은색으로 바뀌었다(그림 1a). 육안으로 관찰할 수 있는 색 변화가 시작된 시점은 실험시작 후 3일이 경과하였을 때이며, Eh가 급격히 변하고 Eh값이 최대로 떨어진 시점 이후에 발생하였다. 이러한 사실은 미생물의 활동 및 성장에 따른 용존산소의 고갈 및 환원분위기 조성의 색 변화의 주 원인이라고 볼 수 있으며, 새롭게 형성된 무기질(inorganic) 광물의 농도 및 결정 성장에 의해 육안 관찰이 가능하였다. 위의 과정은 미생물에 의해 용존 sulfate가 sulfide로 환원되고 환원된 S²⁻가 주변의 용존 철과 화학적인 결합을 이루어 FeS 무기질 황화물을 다량 형성하였기 때

문으로 보인다(Anderson *et al.*, 2003; Barton and Hamilton, 2007; 이승엽 외, 2011). 즉, SRB의 수용액상의 활동은 수용액의 Eh를 계속 변화시킬 뿐만 아니라, 용존 황이온들의 산화수 및 화학종의 변화, 그리고 다른 금속 양이온들과의 강한 결합이 순차적으로 이루어지면서, 육안으로도 확인 가능한 다량의 무기 황화물들이 만들어지는 것으로 보인다.

디설프리칸스가 있는 수용액의 경우 불가리스의 경우와 조금 다른 Eh 변화 양상을 보여 주었다(그림 1b). 실험 시작 후 불가리스의 경우처럼 Eh값이 서서히 감소하기 시작했으며, 약 5일이 지나면서 최저점(약 -500 mV)에 도달하였다. 불가리스의 경우와 비교해 볼 때, 수용액의 환원 속도는 매우 빠르게 진행되었으며 최저 Eh값도 -100 mV 이상 차이났다. 이상의 결과로 볼 때, 비슷한 계통의 황산염환원 미생물(SRB)이라도 개체의 종류에 따라 환원능력에 다소간 차이가 있다는 것 알 수 있으며, 디설프리칸스는 불가리스에 비해 상대적으로 강한 환원능력을 갖는 미생물로 평가된다.

마지막으로, 철환원 세균(IRB)인 스와넬라에 의한 수용액의 Eh 변화를 살펴보았다(그림 2). 실험 조건은 앞서 관찰한 SRB와는 조금 다르게 Fe(II)-sulfate 대신에 Fe(III)-citrate를 전자수용체로 사용하였다. 실험이 진행되면서 Eh값은 SRB의 경우와 비슷하게 계속적으로 감소하였으며, 최대 -400 mV까지 감소하였다. 초기의 Eh값 변화속도는 조금 느렸지만 시간이 지남에 따라 수용액의 환원되는 속도는 점차 증가하였다. 일반적으로 철환원 미생

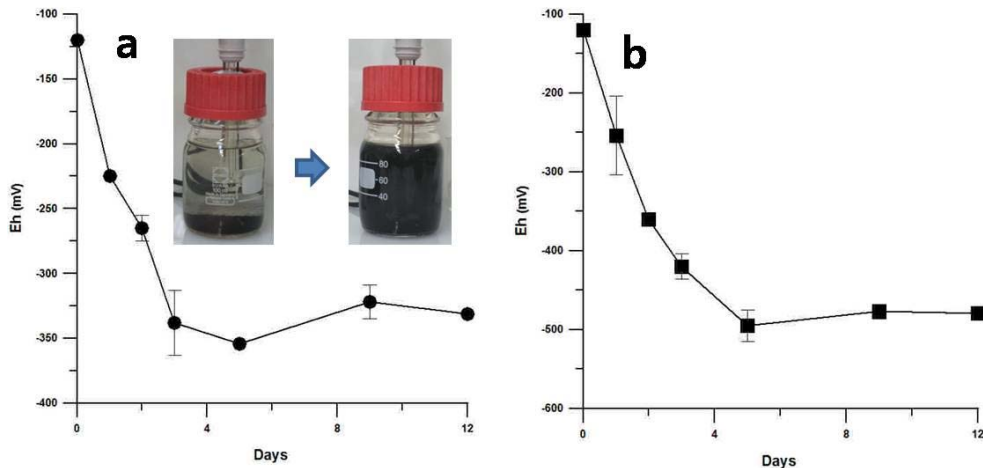


Fig. 1. Curves of Eh variation for the solution activated by (a) *Vulgaris* and (b) *Desulfuricans*. There was a color change from clear to deep dark after 3 days of incubation.

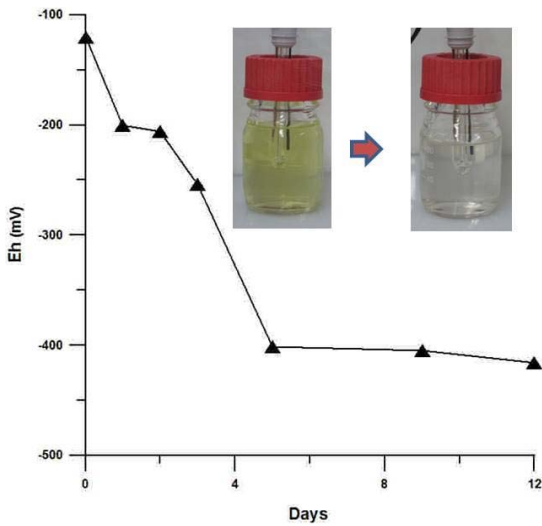


Fig. 2. A curve of Eh variation for the solution activated by *Shewanella*, showing a color change from yellow to clear after 5 days.

물들은 황산염환원 미생물들보다 지표면 가까이 생존(Konhauser, 2007)하기 때문에 수용액의 환원 능력이 비교적 약할 것으로 예상하였으나, SRB와 비교했을 때 큰 차이가 없었으며 오히려 불가리스의 수용액보다 더 낮은 Eh값을 보여주었다. 색 변화에 있어서 Fe(III)-citrate가 수용액상에 존재할 때 노란색을 띠지만 Fe(III)가 Fe(II)로 환원되면서 점차 무색으로 변해 갔다. 즉, 산화 조건의 수용액이 점차 환원 조건으로 바뀌면서 용액상의 산화철이 환원되고 iron species가 변한다는 사실을 알 수 있다.

시간별 생성 황화광물의 특징

SRB의 활동에 의해 수용액이 점차 환원되면서 고형 무기물인 황화광물이 만들어졌으며, 불가리스 미생물을 대상으로 수용액으로부터 만들어지는 황화광물의 시간별 생성량 및 입자들의 특징을 살펴 보았다. 그림 3에서 볼 수 있는 것처럼, 미생물 활동에 의해 용액상에 부유하는 Fe-sulfide 입자들의 양이 점차 증가하고 있음을 알 수 있다. 실험 시작 후 5일이 지나고 수용액의 Eh가 -350 mV까지 떨어졌을 때, 수용액 1 mL당 0.4 mg 정도의 Fe-sulfide 황화광물들이 생성되었다. 생성 황화광물의 특징을 살펴보면, 어느 일정 환원조건에 이르렀을 때 광물이 형성되는 것이 아니고, Eh가 조금

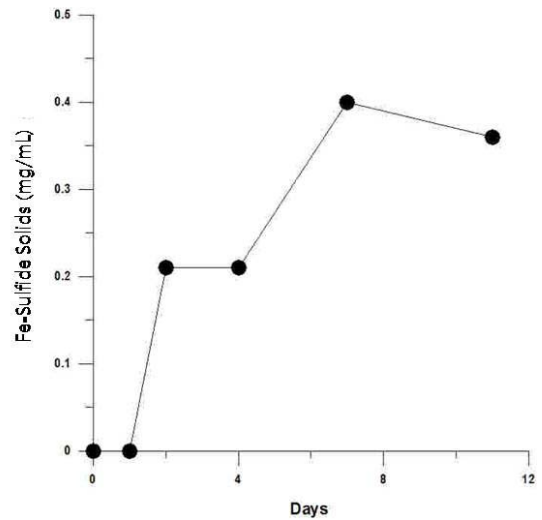


Fig. 3. A curve exhibiting the increase of Fe-sulfide solids via the reducing process of *Vulgaris*.

씩 감소하는 동안에도 꾸준히 광물 형성이 진행됨을 그림 3에서 알 수 있다. 이는 수용액상에 용존된 황산염이 미생물로부터 전자를 공급받는 과정에서 반응 초기부터 소량의 Fe-sulfide 광물들이 형성되기 시작한다는 것을 지시한다. 또한, 최종적으로 확인된 황화광물들의 양은 용액상에 용존된 황산염 및 철의 농도와 밀접한 관련이 있는 것으로 보이며, 만약 이들의 초기 용존 이온 농도가 높거나 미생물의 증식이 활발하다면 생성되는 황화광물의 속도 및 최종적인 양도 증가할 것으로 예상된다.

그림 4는 SRB의 활동에 의해 수용액으로부터 만들어지는 무기 황화물들을 0.2- μm pore size로 필터링하여 실체현미경으로 관찰한 사진들이다. 사진에서 볼 수 있는 것처럼, 시간에 따라 생성되는 황화광물의 농도가 점차 증가하는 것을 알 수 있으며, 확대된 이미지에서는 광물 입자들의 크기가 초기 nm에서 μm 까지 점차 성장하고 있다. 반응 초기에 생성된 황화광물들(그림 4a, b)은 대부분 입자들의 크기가 수 nm 이하로 매우 작고 결정도가 낮다. 특히, 사진(그림 4a, b)이 조금 노랗게 보이는 이유는 아직 결정이 발달하지 않은 비정질의 미세한 황화물들이 산화되어 나타나는 현상으로 실체현미경 관찰 중 공기와 접촉하여 발생하는 것으로 보인다. 즉, 초기에 생성된 황화광물들은 입자가 매우 작을 뿐만 아니라 결정도가 매우 약하여 공기 중의 산소에 의해 재산화(reoxidation) 현상이 발생하는 것으로 보인다. 실체현미경하에서 관찰되

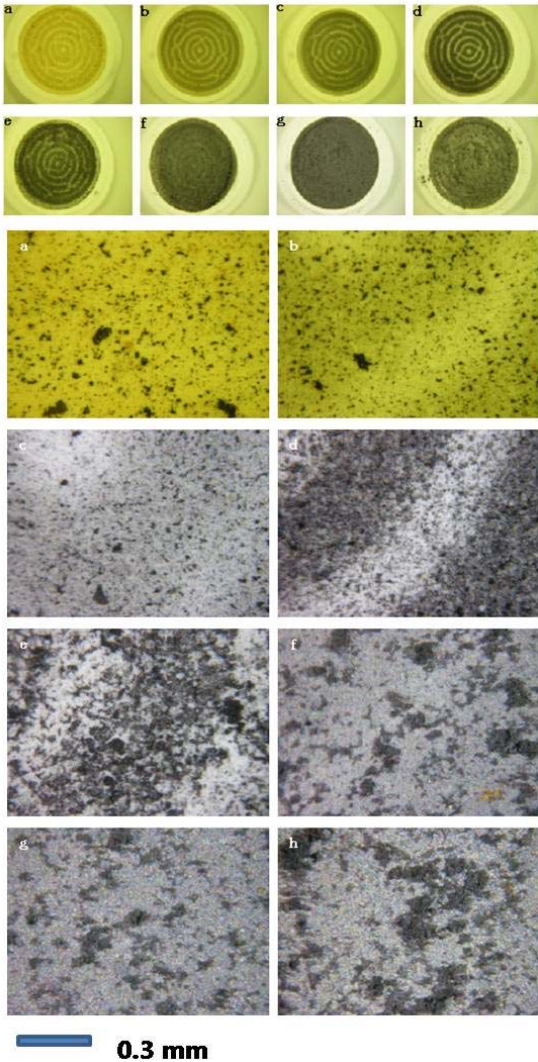


Fig. 4. Stereoscopic observation for stepwise-grown Fe-sulfide particles trapped on 0.2- μm filters. The experimental reaction times for the specimen are (a) 2 hr, (b) 1 day, (c) 2 days, (d) 3 days, (e) 5 days, (f) 9 days, (g) 12 days, and (h) 16 days.

는 광물 입자들의 특징은 시간이 경과함에 따라 생성되는 입자들의 수는 감소하는 반면 입자들 간의 결합, 성장 및 응집에 의해 상당 부분은 μm 크기로 관찰된다는 사실이다.

황화광물의 형태 및 광물학적 동정

실험 시작 2주 후 미생물에 의해 생성된 황화광

물에 대한 XRD 동정을 실시하였다. 관찰된 황화광물은 뚜렷한 X-선 회절패턴을 보여 주었으며(그림 5), 감정 결과 맥키나와이트(mackinawite, FeS) 결정체 입자들로 판명되었다. 비교적 잘 발달된 결정 구조를 가진 형태로 성장하였으며 첫 번째 (001) 피크를 통해 맥키나와이트 판상광물이 0.5 nm의 층간 두께를 가지고 있음을 알 수 있었다. 맥키나와이트 광물은 황철석(FeS_2)의 선구광물(precursor mineral)로 알려져 있으며(Barton and Hamilton, 2007), 지하미생물인 SRB에 의해 흔히 만들어지는 광물이다(Gramp *et al.*, 2010; 이승엽 외, 2011). 이 광물은 초기 미생물의 환원작용에 의해 용액상의 Fe와 S가 1:1 비율로 결합하여 형성된다.

그림 6은 불가리스 및 디설프리칸스의 활동에 의해 생성된 맥키나와이트 광물의 표면 조직을 확대하여 관찰한 주사전자현미경(SEM) 이미지이다. 미생물별 생성 맥키나와이트의 표면 형태는 큰 차이가 없었으며, 광물 외형이 얇은 종잇장처럼 다소 일그러진 모습이 특징적이었다. 이러한 점은 결정성이 약한 스멕타이트(smectite) 점토광물과 매우 유사한 특징이라 할 수 있다. 또한, 맥키나와이트 광물은 판상구조를 가지고 있어서(Ohfuji and Rickard, 2006) 점토광물처럼 반응면적이 넓고 입자들 간의 응집성이 있을 것으로 예상된다. 디설프리칸스에 의해 만들어진 맥키나와이트 입자는 상대적으로 좀 더 일그러진 형태를 보여주고 있으며, 입자들의 크기는 nm에서 μm 크기까지 다양하였다.

맥키나와이트 광물을 TEM으로 관찰하였을 때, 관찰된 입자들은 대체로 전자빔이 투과될 정도로 얇은 판상두께를 가지고 있었다(그림 7). 판상 형태로 이루어진 구조를 자세히 관찰하면 FeS layer들의 개수를 알 수 있는데, 관찰된 입자들은 적게는 수 개의 layer에서 많게는 수십 개의 layer들로 구성되어 있었다. 각 layer들은 Fe와 S가 1:1로 결합하여 a와 b축 방향으로 성장한다(Ohfuji and Rickard, 2006). 맥키나와이트 입자들의 SAD (selected area diffraction)는 뚜렷한 환형 패턴(ring pattern)을 가지고 있었고, 앞서 관찰된 XRD 결과(그림 5)와 동일한 d -spacing 회절 간격을 보여 주었다.

핵종의 지화학적 거동 영향

본 실험에서 관찰한 금속환원미생물에 의한 수용액의 Eh 감소 및 황화광물 형성 기작은 일반적인 심부 토양 및 지하수에서 충분히 일어날 수 있

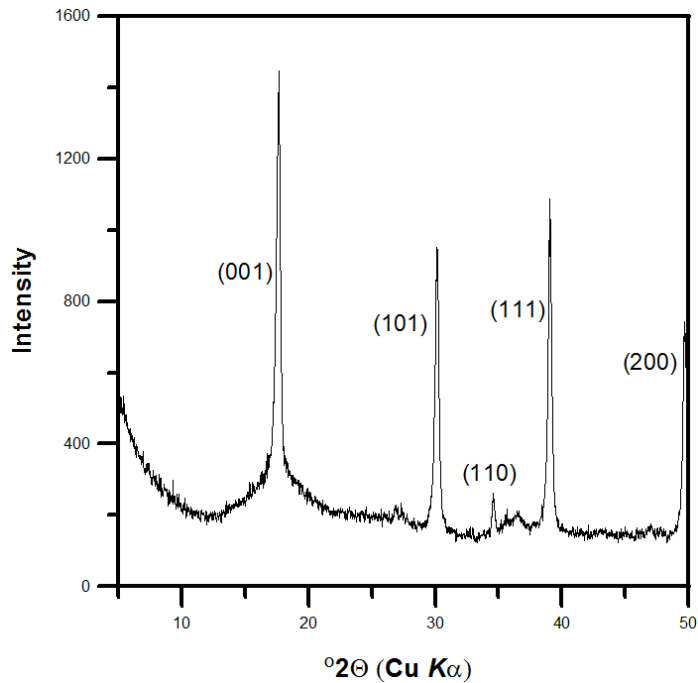


Fig. 5. A X-ray diffraction pattern for the Fe-sulfide that was precipitated from the SRB-containing solution. The XRD peak positions and (hkl) reflections are identical with “mackinawite”.

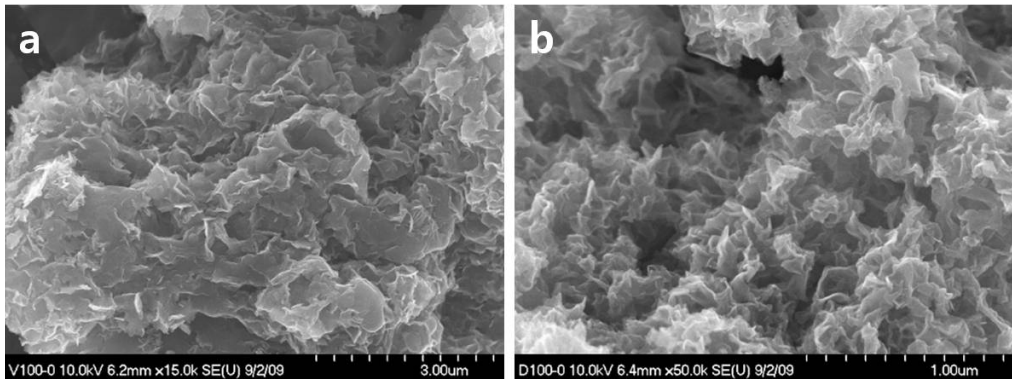


Fig. 6. SEM images of mackinawite that was precipitated from the microbially-activated solution by (a) *Vulgaris* and (b) *Desulfuricans*.

는 생지화학적 과정중의 하나라고 볼 수 있다. 만약, 지하 시추를 통해 채수된 지하수의 Eh값이 매우 낮게 나오거나 황화수소(H_2S) 가스가 검출된다면, 그 지역의 심부 토양 및 지반 환경은 지하미생물들이 상대적으로 매우 활발하게 활동하고 있다는 증거일 것이다. 실제로, 한국원자력연구원 내 KURT (KAERI Underground Research Tunnel) 연구 site의 심부 지하시추공(약 200 m 이하)으로

부터 지하수를 채수할 때마다 지하수로부터 계란 썩는 냄새(H_2S 가스)가 강하게 풍겨 나오는 것을 확인할 수 있다. 만약, 우라늄과 같은 핵종원소들이 지하수를 따라 이동한다고 가정할 때, 우라늄과 같은 핵종들은 redox-sensitive하여(Zhang and Brady, 2002) Eh와 같은 지화학적 인자(factor)에 민감하게 반응할 것이다. 일반적으로 핵종원소들이 산화되면 수용액에 대한 용해도는 급격히 올

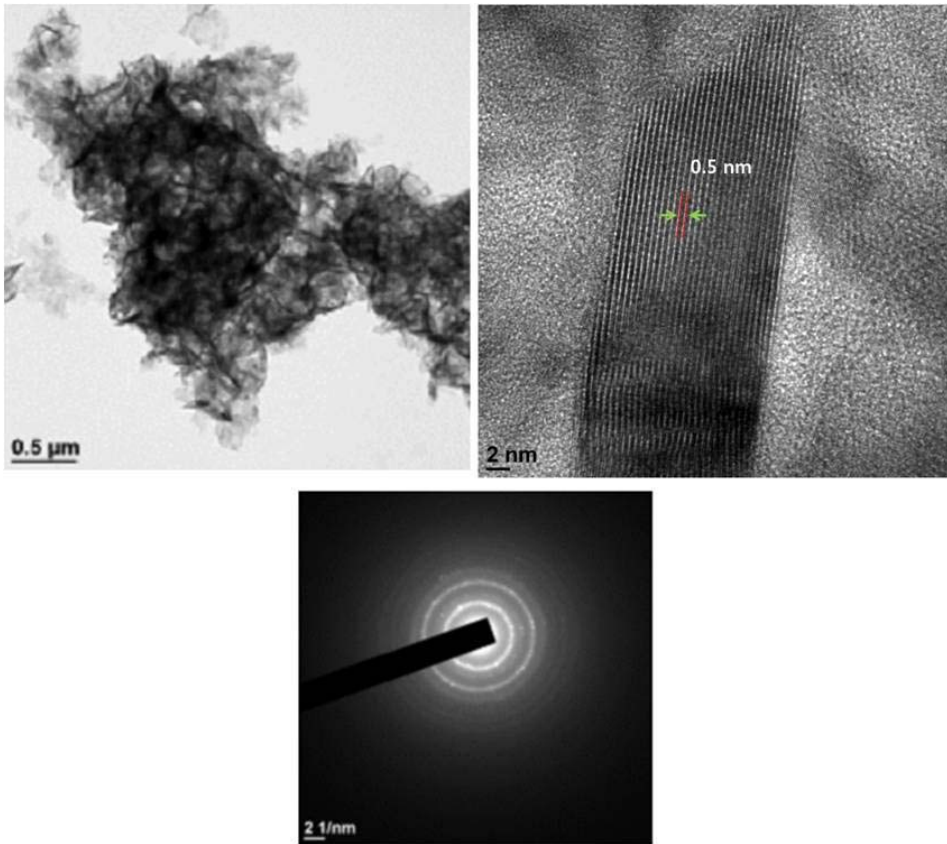


Fig. 7. TEM images and a SAD (selected area diffraction) pattern for the biogenic mackinawite.

라간다(Zhang and Brady, 2002). 예를 들어, 용존 우라늄의 산화수가 (+)6가와 (+)4가가 존재할 때, 그들의 용해도는 약 1,000배 이상 차이가 난다(Neck and Kim, 2001; Zhang and Brady, 2002; Ulrich *et al.*, 2008). 즉, 산화 우라늄이 지화학적 기작에 의해 환원되어 낮은 산화수(oxidation state)를 갖게 되면 환원된 우라늄은 낮은 용해도 때문에 침전하게 된다. 따라서, 산화보다 환원 상태가 잘 유지된 지하수나 지하 환경이 우라늄과 같은 핵종 원소들의 이동을 지연시키거나 약화시킬 수 있다. 만약, 지하 환경에 산소의 유입이 없거나 환원상태가 잘 유지되고 있다면, 환원 핵종들이 재산화되거나 용해되어 용존 농도가 증가할 가능성이 줄어든다. 이러한 상황을 고려할 때, 지하미생물에 의한 지하수의 낮은 Eh값 유지는 핵종들의 산화 및 용해에 따른 핵종들의 이동 가능성을 상당 부분 억제하는 효과가 있다.

또한, 미생물 의해 간접적으로 형성된 맥키나와

이트와 같은 황화광물들은 환원 지하수의 장기적 안정성 유지에 매우 중요한 역할을 담당하리라 판단된다. 만약, 미생물의 활동이 일시적으로 약화되거나 외부의 산화 지하수 유입에 의해 해당 지역의 환원환경이 교란될 경우, 다량의 황화광물들이 유입 지하수와 반응하여 지하수의 급격한 산화/환원 변화를 감소시키고 빠르게 안정화시킬 수 있을 것이다. 또한, 생기원(biogenic) 황화광물들은 먼저 자체 산화를 통해 다른 환원된 핵종들이 재산화(reoxidation)되는 과정을 늦추는 버퍼물질(buffer materials)로써의 보호 기능이 있는 장점이 있을 수 있다.

결 론

실내 실험을 통해 토양 및 지하수에 서식하는 금속환원미생물들의 생지화학적 활동으로 수용액의 산화/환원전위가 변하는 양상을 시간별로 관찰

하였다. 주입 미생물에 의해 산화철 및 황산염의 환원이 시작되고 초기 수용액의 Eh가 최대 -400 mV 이하까지 떨어졌다. 이러한 Eh값은 일반 지하 환경의 저산소 환원환경에 해당될 수 있는 낮은 값이다. 미생물별로 수용액에 대한 환원 능력은 약간의 차이가 있었으며, 같은 SRB 미생물 계열이라 할지라도 종에 따라 Eh 감소율이 조금 달랐다. 특히, 디설피리칸스의 환원 능력이 상대적으로 탁월했으며, 수용액이 환원되면서 수용액상의 환원된 철과 황이 결합하여 맥키나와이트라는 황화광물이 지속적으로 만들어졌다. 환원조건의 수용액으로부터 만들어지는 이러한 생기원 광물들은 초기에는 비정질 형태였지만 점차 성장하여 점토광물과 같은 판상구조의 결정질 형태로 발전하였다. 이의 결과로부터 우리가 알 수 있는 사실은, 생기원 황화 금속광물들은 단순히 미생물로부터 만들어진 침전 광물에 지나지 않고, 일시적으로 유입된 지하수와 반응하여 수용액의 급격한 ORP 변화를 예방하거나 공존하는 환원 핵종들의 재산화를 억제하는 버퍼로서의 역할을 감당하는 중요한 환원물질로 평가될 수 있다.

사 사

본 논문을 검토하고 좋은 조언을 주신 김정진 교수님과 익명의 심사자께 감사드립니다. 이 연구는 교육과학기술부의 원자력연구개발사업의 연구비 지원을 통해 수행되었습니다.

참고문헌

노열, 문희수, 송윤구 (2002) 철환원 박테리아에 의한 금속 환원 및 광물형성. 한국광물학회지, 15, 231-240.
 이승엽, 백민훈, 송준규 (2009) 스와넬라균(*Shewanella p.*)에 의한 용존우라늄 제거 특성 및 방사성폐기물 처분에의 응용. 자원환경지질, 42, 471-477.
 오종민, 이승엽, 백민훈, 노열 (2010) 한국원자력연구원 지하심부 미생물에 의한 용존우라늄 제거 및 광물화 특성. 한국광물학회지, 23, 107-115.
 이승엽, 오종민, 백민훈 (2011) 국내 지하수에 서식하는 바큇라탐에 의한 용존우라늄 제거 및 미량 중금속 원소들의 영향. 한국광물학회지, 24, 83-90.
 이종운, 전효택 (2000) 원소의 지구화학적 거동에 미치

는 박테리아의 영향: 지구 미생물학의 최근 연구 동향. 자원환경지질, 33, 353-365.
 한정상 (1998) 지하수환경과 오염. 박영사, 서울, 1071p.
 Anderson, R.T., Vrionis, H.A., Ortiz-Bernad, I., Resch, C.T., Long, P.E., Dayvault, R., Karp, K., Marutzky, S., Metzler, D.R., Peacock, A., White, D.C., Lowe, M., and Lovley, D.R. (2003) Stimulating the in situ activity of *Geobacter* species to remove uranium from the groundwater of a uranium-contaminated aquifer. Appl. Environ. Microbiol., 69, 5884-5891.
 Barton, L.L. and Hamilton, W.A. (2007) Sulphate-Reducing Bacteria, Environmental and Engineered Systems. Cambridge University Press, 533p.
 Ehrlich, H.L. and Newman, D.K. (2009) Geomicrobiology (5th Ed.). CRC Press, 606p.
 Gramp, J.P., Bigham, J.M., Jones, F.S., and Tuovinen, O.H. (2010) Formation of Fe-sulfides in cultures of sulfate-reducing bacteria. J. Hazard. Mater., 175, 1062-1067.
 Konhauser, K. (2007) Introduction to Geomicrobiology. Blackwell publishing, 425p.
 Lee, S.Y., Baik, M.H., and Choi, J.W. (2010) Biogenic formation and growth of uraninite (UO₂). Environ. Sci. Technol., 44, 8409-8414.
 Lovley, D.R. (1991) Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) Reduction. Microbiol. Reviews, 55, 259-287.
 Neck, V. and Kim, J.I. (2001) Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides. Radiochim. Acta, 89, 1-16.
 Ohfuji, H. and Rickard, D. (2006) High resolution transmission electron microscopic study of synthetic nanocrystalline mackinawite. Earth Planet. Sci. Lett., 241, 227-233.
 Ulrich, K.U., Singh, A., Schofield, E.J., Bargar, J.R., Veeramani, H., Sharp, J.O., Bernier-Latmani, R., and Giammar, D.E. (2008) Dissolution of biogenic and synthetic UO₂ under varied reducing conditions. Environ. Sci. Technol., 42, 5600-5606.
 Zhang, P.C. and Brady, P.V. (2002) Geochemistry of Soil Radionuclides. SSSA Special Publication Number 59, Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA, 252p.

접수일(2011년 11월 28일), 수정일(1차 : 2011년 12월 13일), 게재확정일(2011년 12월 13일)