

토착미생물의 생지화학적 활동에 의한 지하수의 산화/환원전위 변화 특성

이승엽^{1*} · 노열² · 정종태¹

¹한국원자력연구원, ²전남대학교 지구환경과학부

Changes of the Oxidation/Reduction Potential of Groundwater by the Biogeochemical Activity of Indigenous Bacteria

Seung Yeop Lee^{1*}, Yul Roh² and Jong Tae Jeong¹

¹Korea Atomic Energy Research Institute, Daedeok-daero, Yuseong-gu, Daejeon

²Faculty of Earth Systems and Environmental Sciences, Chonnam National University

As we are trying to in-situ treat (purify or immobilize) heavy metals or radionuclides in groundwater, one of the geochemical factors to be necessarily considered is the value of oxidation/reduction potential (ORP) of the groundwater. A biogeochemical impact on the characteristic ORP change of groundwater taken from the KAERI underground was observed as a function of time by adding electron-donor (lactate), electron-acceptor (sulfate), and indigenous bacteria in a laboratory condition. There was a slight increase of Eh (slow oxidation) of the pure groundwater with time under a N₂-filled glove-box. However, most of groundwaters that contained lactate, sulfate or bacteria showed Eh decrease (reduction) characteristics. In particular, when '*Baculum*', a local indigenous sulfate-reducing bacterium, was injected into the KAERI groundwater, it turned to become a highly-reduced one having a decreased Eh to around -500 mV. Although the sulfate-reducing bacterium thus has much greater ability to reduce groundwater than other metal-reducing bacteria, it surely necessitated some dissolved ferrous-sulfate and finally generated sulfide minerals (e.g., mackinawite), which made a prediction for subsequent reactions difficult. As a result, the ORP of groundwater was largely affected even by a slight injection of nutrient without bacteria, indicating that oxidation state, solubility and sorption characteristics of dissolved contaminants, which are affected by the ORP, could be changed and controlled through in-situ biostimulation method.

Key words : groundwater, oxidation/reduction potential, metal-reducing bacteria, mackinawite, biostimulation method

중금속류나 방사성 물질로 오염된 지하수를 원위치에서 처리(정화 혹은 고정화)하고자 할 때, 반드시 고려해야 할 지화학적 요소 중의 하나는 지하수의 산화/환원전위 값이다. 우리는 생지화학적 작용에 의한 현장 지하수의 산화/환원전위 변화 특성을 알아보기 위해 실험실 조건에서 한국원자력연구원의 심부지하수를 대상으로 전자공여체(젖산), 전자수용체(황산염) 및 토착미생물을 주입하여 시간별로 산화/환원전위 변화를 관찰하였다. 질소가스-충전 글로브박스에 있는 순수 지하수는 시간이 경과함에 따라 미약한 Eh 상승(약산화)이 있었다. 하지만, 젖산, 황산염 혹은 미생물이 주입된 지하수 대부분의 Eh는 감소(환원)하는 특성을 보여주었다. 특히, 국내 토착 황산염환원미생물인 '바쿨라툼'이 주입되었을 때, 지하수의 Eh가 -500 mV 근처까지 감소하여 강환원성 지하수로 바뀌었다. 이처럼 일반 금속환원박테리아에 비해 황산염환원박테리아의 지하수 환원화 능력이 매우 우수함에도 불구하고, 용존 황산철을 필요로 하였고 최종적으로 황화광물(예; 맥키나와이트)이 생성되면서 추후 반응에 관한 예측을 어렵게 하였다. 결과적으로, 미생물 외에도 미량의 영양물질 주입 여하에 따라 지하수의 산화/환원전위가 크게 달라졌으며, 이는 산화/환원전위의 영향을 받는 용존 오염 물질의 산화수, 용해도 및 수착 등의 특성들이 생물자극법에 의해 바뀌거나 조절될 수 있음을 의미한다.

주요어 : 지하수, 산화환원전위, 금속환원박테리아, 맥키나와이트, 생물자극법

*Corresponding author: seungylee@kaeri.re.kr

1. 서 론

오염된 현장 지하수를 원위치(in-situ) 방법으로 처리하고자 할 때, 일반적으로 지하수의 화학적 특성 등을 측정하고 조사하는데, 그 이유 중의 하나는 지하수의 화학적 특성에 의해 오염 지하수의 처리 및 복원 방법 등이 달라질 수 있기 때문이다. 예를 들어, 지하수의 pH가 약산성이거나 혹은 약알칼리라면 그에 따른 지하수의 처리 과정 및 방법이 달라질 것이다. 그 이유는 지하수의 pH 특성에 따라 용존 오염물질의 용해도(solubility), 액상이온복합체(aqueous ionic-complexes) 및 침전성(precipitable tendency) 등이 달라지기 때문이다. 특히, 지하수 오염물이 비소나 크롬과 같은 중금속류라면 pH 영향력은 더욱 커질 수밖에 없다(Ahn *et al.*, 2005; Chon *et al.*, 2009; Seo *et al.*, 2012).

지하수의 pH 특성 외에 우리가 고려해야 할 또 하나의 중요한 지화학적 요소 중의 하나는 지하수의 산화/환원전위(oxidation/reduction potential) 특성이다. 지하수의 산화/환원전위 측정값을 Eh(mV)로 표기할 수 있는데, 지표 심부 환경으로 내려갈수록 마이너스(-) mV 값을 나타낸다. 지하수 오염원 중에서 산화/환원에 매우 민감한 독성 혹은 방사성 물질들이 있는데, 비소나 크롬과 같은 중금속류와 더불어 우라늄 및 플루토늄과 같은 방사성 핵종들이 이에 해당하며, 이들은 다양한 산화수(oxidation state)를 가지고 있어서 수용액상의 산화/환원 변화에 매우 민감하게 작용 및 반응한다(Lee *et al.*, 2010). 우라늄 핵종의 경우 우라늄 6가(U^{6+})와 우라늄 4가(U^{4+})가 자연계에서 안정하게 존재하는데, 이러한 우라늄종들간의 용해도 차이는 무려 1,000배가 넘는다(Ulrich *et al.*, 2008). 보통 중성 pH 조건에서 우라늄 4가의 용해도는 10^{-8} M 이하인데 반해, 우라늄 6가의 용해도는 최대 10^{-5} M 이상으로 올라간다. 즉, 용존된 우라늄을 가진 지하수가 산화상태이나 혹은 환원상태이냐에 따라 지하수의 용존 우라늄 농도가 크게 달라질 수 밖에 없다. 따라서 현장 지하수의 산화/환원 상태는 지하수 내 용존 핵종들의 용해도, 수착, 탈착 및 이동성(mobility) 등의 지화학적 거동에 큰 영향을 준다.

본 연구에서는 지하수의 산화/환원 특성의 중요성을 인식하고 현장 지하수의 Eh 변화 요인을 구체적으로 살펴보기로 하였다. 지하수 Eh에 영향을 줄 수 있는 여러 인자들(factors) 가운데 우리는 생지화화학적 영향(biogeochemical effect)을 중심으로 조사 및 연구 하였다. 이를 위해 현장 지하수에 생존하는 박테리아의 특성 및 종류 등을 미리 파악하고(Lee *et al.*, 2011a,b) 이들에 의한 지하수의 산화/환원 영향 등을 살펴보았다. 미리 분리 및 농화배양한 금속환원박테리아를 현장에서 채수한 지하수와 반응시키면서 지하수의 Eh 및 pH 변화를 살펴보았다. 또한, 젖산(lactate)과 같은 전자공여체의 공급에 의한 지하수의 Eh 변화도 함께 살펴보았다.

본 실험의 목적은 생지화화학적 관점에서 전자공여체의 공급과 금속환원박테리아의 활동으로 인해 지하수의 Eh가 얼마만큼 영향을 받는지 알아보는데 그 의의를 두고 있다. 이를 통해 현장 지하수의 Eh 변화와 생지화학적 활동과의 관련성을 이해할 수 있을 뿐만 아니라, 현장 지하수의 산화/환원 전위를 생물자극법(biostimulation method)을 통해 조절하고 이와 더불어 오염원을 통제(control)하는데 응용할 수 있을 것으로 기대한다.

2. 실험 방법

2.1. 지하수 채수

실험에 사용된 현장 지하수는 한국원자력연구원 내 지하연구시설(KURT)의 지표 아래 혐기 환경의 지하수이다. 본 지역의 지질은 경기변성암 복합체로서 주로 선캠브리아기의 편마암류와 중생대의 심성암과 맥암류로 구성되어 있다. 연구 지역을 구성하고 있는 심성암류는 편상화강암과 복운모화강암으로 이뤄져 있으며 국부적으로 약한 변성작용을 받았다(Lee and Baik, 2007).

실험용 지하수는 지하연구시설(KURT)로부터 약 230 m 정도 아래의 암반 단열(rock fractures)을 따라 이동하는 지하수로서, pH 6.56 및 Eh -121 mV의 약 환원성 물이다(Table 1). 현장 지하 시추공의 더블 패

Table 1. Aqueous properties and chemical composition of the KURT groundwater used in the experiment

Depth (m)	Temp. (°C)	pH	Eh (mV)	DO (mg/L)	Concentrations (mg/L)						
					Ca ²⁺	Fe ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Si ⁴⁺	Al ³⁺
226	16.4	6.56	-121	0.01	15.8	0.01	0.53	2.46	22.01	10.45	0.01

커에 안정화된 지하수는 DO(dissolved oxygen)값이 0.01 mg/L 이하로써, 산화(oxidization)의 영향이 적은 환원성지하수(reduced groundwater)로서 장기간의 산화/환원 변화를 관찰하기에 적합한 물로 판단되어 본 실험에 사용하였다.

2.2. 미생물 배양

지하미생물의 생지화학적 활동량이 지하수의 산화/환원 변화에 미치는 영향을 알아보기 위해 KURT 지하수로부터 토착미생물(indigenous bacteria)을 분리 및 배양하여 미생물을 따로 확보하였다(Fig. 1). 농화 배양된 미생물은 혐기성 박테리아로써, 철환원박테리아(IRB;

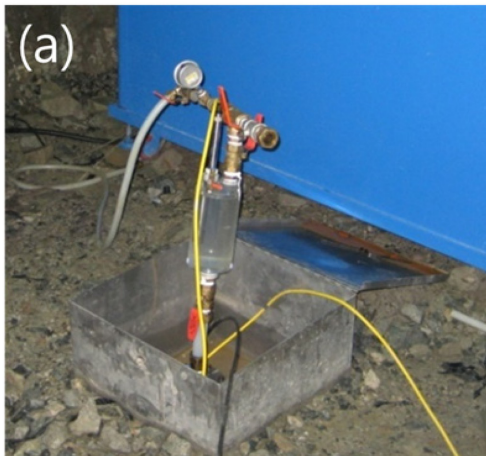


Fig. 1. Photographs of (a) groundwater sampling from the KURT (KAERI Underground Research Tunnel) and (b) several serum bottles containing nutrient media and KURT groundwater injected.

iron-reducing bacteria)와 황산염환원박테리아(SRB; sulfate-reducing bacteria) 두 종류이며, 미생물 배양은 과거 본 실험실에서 수행했던 방법(Oh *et al.*, 2010)을 따랐다. 그리고 외국에서 흔히 사용되는 철환원박테리아인 슈와넬라(*Shewanella putrefaciens* CN32 (ATCC BAA-1097))는 따로 취득 후 배양하여 국내 토착미생물의 실험 결과와 비교하였다. 자세한 슈와넬라 배양 방법은 Lee *et al.* (2009)의 방법을 따랐다.

2.3. 지하수 산화/환원 변화 관찰

채수된 KURT 지하수를 장시간(약 10일 이상) 혐기 조건(anaerobic condition)으로 유지하면서 지하수의 Eh(표준수소전극)값이 어떻게 변하는지 관찰하였다. 이를 위해 현장 KURT에서 채수된 지하수를 N₂:CO₂ = 80:20으로 충전된 글로브박스(glove box)에 넣어 대기의 유입을 차단하였다. 그리고, 압열멸균시킨 100 mL 유리병(Schott Duran)에 지하수 100 mL를 채우고 Horiba사의 F-51BW pH/mV meter와 pH electrode를 사용하여 지하수의 pH와 9300-10D ORP electrode를 사용하여 지하수의 Eh값을 각각 측정하였다. 그리고 순수 지하수 외에 다른 첨가물에 의한 Eh 변화를 알아보기 위해 유·무기 전자공여·수용체 및 박테리아 등을 추가하면서 지하수의 변화를 살펴보았다. 첨가된 유·무기 전자공여·수용체로는 젖산(Na-lactate) 10 mM과 황산염(Na-sulfate 혹은 Fe-sulfate) 2 mM, 그리고 박테리아는 미리 준비한 액체배지에서 토착미생물 5 mL 추출하여 실험용 지하수 95 mL에 혼입하였다. 토착미생물 주입 시 따로 세척하지 않았고, 결과적으로 액체배지의 영양물질 일부(5 mL)가 지하수(95 mL)에 녹아 들었다. 실험용 지하수에 포함된 영양물질은 용액비로 5%에 불과하지만, 이의 영향을 파악하기 위해 토착미생물만 제거(0.2- μ m 여과)한 영양물질(5 mL)을 따로 주입하여 서로 비교하였다. 참고로 영양물질에는 인(P)을 포함한 일부 미네랄과 비타민 성분 등이 용존 되어있다(Oh *et al.*, 2010).

토착미생물 외에 다른 일반시약 주입 시 0.2- μ m 필터 주사기를 사용하였고, 시약 및 미생물 주입 후 시간에 따른 Eh 및 pH 변화를 지속적으로 관찰하였다. 필요에 따라 실험중인 지하수 용액을 일정량 채수하여 용액 및 침전물 등을 분석하였다.

2.4. 분석방법

실험 과정 중 지하수로부터 생성된 침전물(고체 부유물)을 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 조사 및 분

석하였는데, 준비과정은 다음과 같다. 주사기로 채취한 지하수 용액시료를 10,000 rpm으로 원심분리하여 침전물을 가라앉힌 후 글로브박스(N_2)의 환원조건에서 건조하여 임시 보관하였다. 그리고 시료의 산화를 방지하고자 N_2 가스가 채워진 진공데시케이터에 시료를 넣어 SEM 분석실까지 운반하였다. 사용된 주사전자현미경(FE-SEM)은 Hitach(S-4700)모델이며, 시료 분석을 위해 시편 홀더에 carbon tape를 붙이고 준비된 시료를 고무 문질렀다. 그리고 진공 하에서 시료를 OsO_4 로 얇게 도포(~10 nm)한 후 시료를 꺼내어 SEM 본체에 넣어 관찰하였다. 시료의 주화학적 성분 분석을 위해 부착장비인 EDS(Horiba, EMAX)를 사용하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. KURT 지하수의 Eh 변화

글로브박스($N_2:CO_2=80:20$)에 보관된 KURT 지하수의 초기 Eh 및 pH가 시간이 경과함에 따라 어떻게 변하는지 장시간 살펴보았다. 초기 -121 mV이었던 지하수의 Eh는 시간이 경과함에 따라 점차 상승하기 시작하여 '0' mV 부근에서 약 5일정도 변화 없이 유지되다가 또다시 상승하는 곡선을 보여주었다(Fig. 2a). 이러한 Eh의 변화는 여러 요인에 의한 것일 수 있으나, 일반적으로 pH, 용존산소(DO) 및 온도 등의 복합적 요인에 의해 결정될 수 있다. 본 실험에서 측정된 지하수의 pH는 초기 6.5 부근에서 이들을 유지하다가 6.0으로 떨어진 이후 큰 변화가 없었다(Fig. 2b). 그리고 실내 글로브박스의 온도를 25°C 부근에서 지속적으로 유지하였기 때문에 지하수의 급격한 온도 변화도 없었다. 따라서, 본 실험의 지하수 Eh 변화는 용존산소 농도의 변화가 주 요인으로 고려될 수 있으며, 글로브박스를 혐기조건(anaerobic condition)으로 유지했다 하더라도 아주 미량의 산소(수 ppb 이하)가 존재 가능하고 이들의 지속적인 지하수 용해 영향을 무시할 수 없다. 따라서 본 실험조건에서 일주일 이상 보관된 지하수의 소규모 Eh 상승은 미량의 용존 산소에 의한 것으로 추정된다. 하지만, DO(dissolved oxygen) 전극에 의한 용액상 용존산소의 측정 한계(수 ppb 이하 불가) 및 오차범위 등을 고려할 때 DO 측정실험은 의미 있는 결과를 얻기 어려웠다. Eh 측정에 있어서 다른 용존이온들에 의한 영향은 고려하지 않았다.

순수 KURT 지하수의 Eh 변화 경향과는 다르게 젖산(lactate)이 투입된 경우에는 다른 형태의 Eh 변화가 관찰되었다(Fig. 2a). 실험 초기에 약간의 Eh 상승

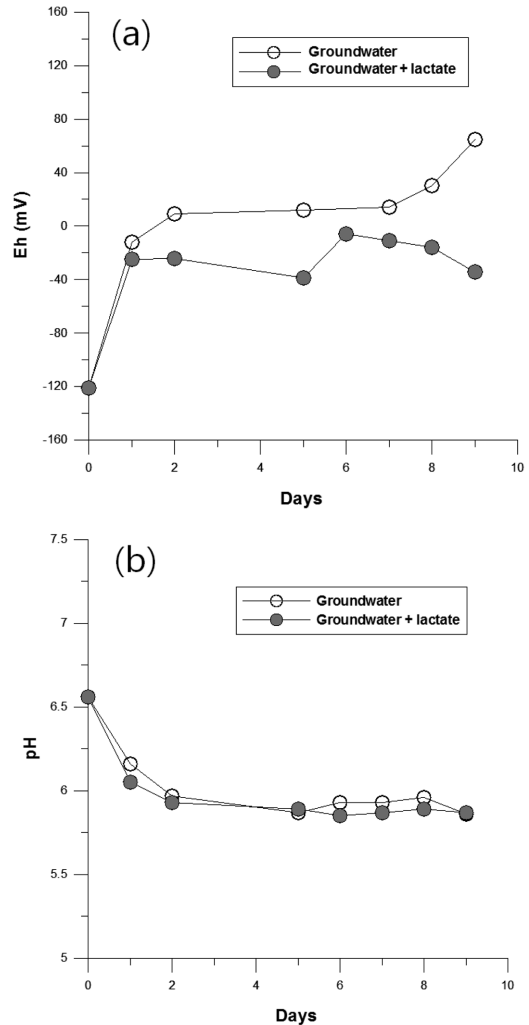


Fig. 2. Curves of (a) Eh and (b) pH variation for the KURT groundwater or groundwater + lactate as a function of time under anaerobic condition.

이 있는 이후 큰 증가가 없었으며 지속적으로 “0 mV 이하”를 유지하였다. 이는 순수 KURT 지하수의 Eh 패턴과 상당히 다르며, 지하수 Eh 변화에 있어서 젖산의 영향이 어느 정도 작용함을 의미한다. 이러한 영향은 지하수에 투여한 젖산이 토착미생물에 의해 분해되면서 미생물의 활동이 점차 활발(용존산소 고갈)해지면서 지하수의 Eh 증가가 억제되지 않았나 생각된다.

3.2. 지하수 Eh의 생물학적 영향

토착미생물의 증식 영향뿐만 아니라 미생물의 종류 및 지하수의 용존 성분 등에 따른 Eh 변화를 알아보

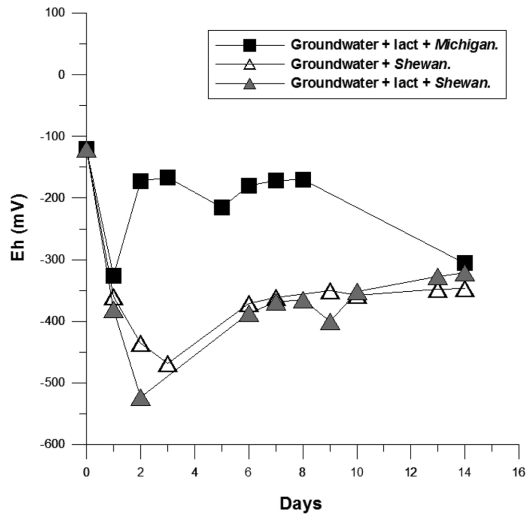


Fig. 3. Curves of Eh variation for the KURT groundwater activated by iron-reducing bacteria, *Michiganensis* and *Shewanella*, as a function of time under anaerobic condition.

았다. 채수한 지하수에 추가로 주입된 토착미생물은 KURT 현장 지하수로부터 분리 배양한 금속환원미생물(metal-reducing bacteria)로써, 철환원박테리아인 ‘미시가넨시스(*Michiganensis*)’(Lee *et al.*, 2011a)와 황산염환원박테리아인 ‘바쿨라텀(*Baculatum*)’(Lee *et al.*, 2011b)들이다. 그리고 국내 토착미생물의 영향과 비교하는 차원에서 해외에 널리 알려진 ‘슈와넬라

(*Shewanella*)’종도 함께 실험 및 평가하였다.

순수 KURT 지하수에 철환원박테리아인 미시가넨시스와 슈와넬라를 각각 주입한 이후 지하수의 Eh 변화를 지속적으로 관찰하였다(Fig. 3). KURT 지하수에 미생물이 주입된 순간부터 지하수의 Eh는 감소하기 시작하였으며, 실험시작 이틀 만에 슈와넬라종의 경우에는 Eh가 최대 -500 mV 이하까지 내려갔다. 특히, 젖산과 슈와넬라가 함께 있는 조건에서는 지하수의 Eh 감소가 초기에 상대적으로 컸다. 한편, KURT 토착미생물인 미시가넨시스가 주입된 조건에서는 지하수의 Eh가 일시적으로 감소하였다가 다시 증가하였고 수일 동안 -150 mV 이하를 유지하다가 최종적으로 -300 mV 이하로 감소하였다. 다소간의 차이는 있었으나 주입 미생물의 종류에 상관없이 지하수 대부분이 2주일 이후에는 -300 ~ -350 mV 범위 내에서 수렴 및 안정화되었다. 이러한 결과는 과거 지하수가 아닌 비퍼 수용액(NaHCO₃, 30 mM)에서 수행했던 Eh 최종 값(-400 mV) 결과(Lee *et al.*, 2011c)와 약간의 차이를 보여 주고 있다.

이번에는 황산염환원박테리아인 바쿨라텀을 투여하여 KURT 지하수의 Eh 변화를 살펴보았다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이, 철환원박테리아와 마찬가지로 황산염환원박테리아인 바쿨라텀이 주입된 이후 지하수의 Eh가 지속적으로 감소됨을 확인할 수 있었으며, 최대 -500 mV까지 감소하였다. 하지만, 토착미생물인 바쿨라텀을 동일한 양으로 주입하였음에도 불구하고 같이

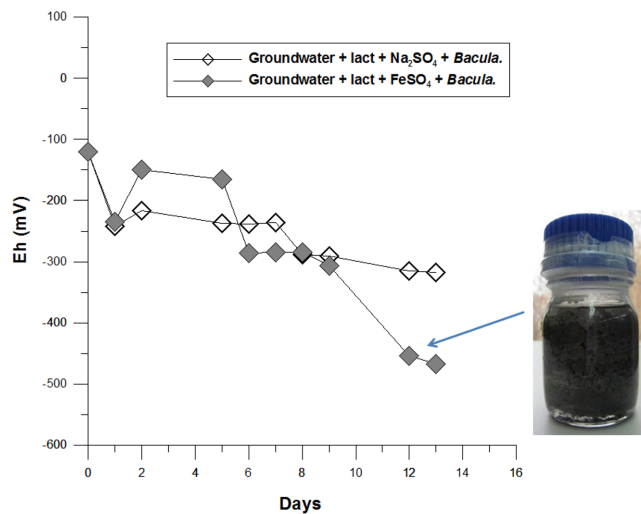


Fig. 4. Curves of Eh variation for the KURT groundwater activated by a sulfate-reducing bacterium, *Baculatum*, as a function of time under anaerobic condition. There was a color change from clear to deep dark on a serum bottle with FeSO₄.

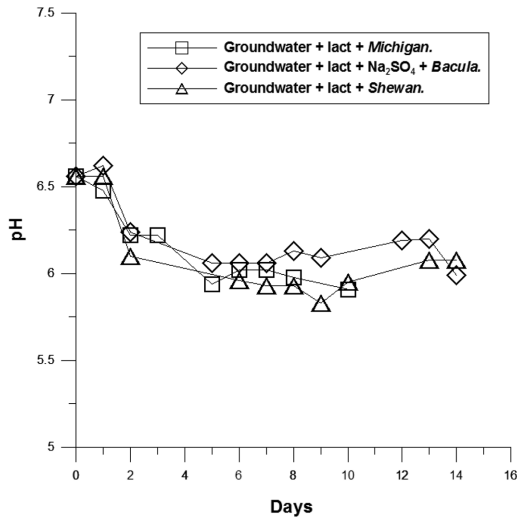


Fig. 5. Curves of pH variation for the KURT groundwater activated by metal-reducing bacteria as a function of time under anaerobic condition.

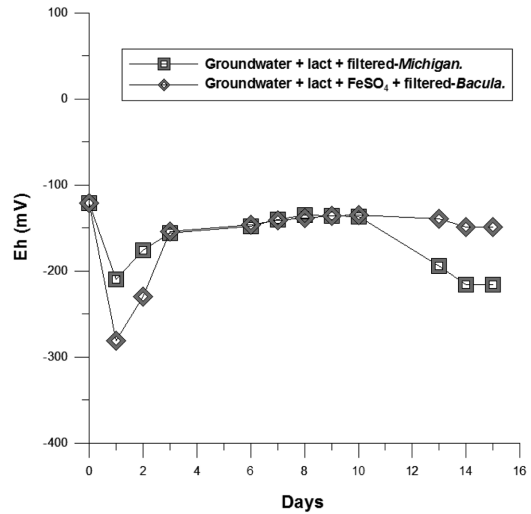


Fig. 6. Curves of Eh variation for the KURT groundwater added with some nutrient media except for the enriched indigenous bacteria.

첨가된 황산염의 종류에 따라 지하수 Eh 변화에 큰 차이가 있었다. 황산나트륨(Na_2SO_4)이 첨가된 경우에는 지하수의 Eh가 -320 mV까지 감소하였지만, 황산철(FeSO_4)이 투여된 경우에는 훨씬 감소한 Eh값(약 -500 mV)을 보여주었다(Fig. 4). 그리고 검은색의 부유물이 다량 생성되는 특성을 관찰할 수 있었으며, 이로 인하여 지하수 용액이 상당히 검게 보였다. 이러한 결과는 과거 다른 SRB 종에 의해서도 비슷한 특징을 관찰한 바 있다(Lee *et al.*, 2011c). 한편, 철환원 혹은 황산염환원박테리아 종(species)에 상관없이 KURT 지하수 pH는 초기 6.5에서 6.0으로 약간 떨어진 이후 시간에 따른 큰 변화를 보여주지 않았다(Fig. 5).

3.3. 영양물질의 영향

앞서 KURT 지하수에 주입한 액상 토착미생물(5 mL)에는 영양물질이 같이 포함되어 있다. 따라서, KURT 지하수의 Eh 변화에 관한 토착미생물의 영향을 명확히 파악하기 위해서는 주입된 미량의 영양물질도 같이 평가해야 한다. 따라서 이번에는 토착미생물을 주입할 때 0.2- μm 주사기 필터를 사용하여 미생물만 따로 제거하고 영양물질만을 공급하여 기존의 결과(Figs. 3 & 4)와 상호 비교하였다(Fig. 6).

미시가넨시스를 제거하고 영양물질(5 mL)만을 공급한 경우에는 최종적인 Eh값이 -220 mV를 나타내었다(Fig. 6). 이는 미시가넨시스가 주입된 이전의 경우

(-300 mV) (Fig. 3)보다 약간 높은 값이다. 또한, 바쿨라텀을 제거하여 영양물질(5 mL)만을 주입한 경우에는 지하수의 Eh 감소(-150 mV)가 상당히 미약했는데, 이는 이전의 바쿨라텀이 주입되었을 때의 결과(약 -500 mV) (Fig. 4)와 많은 차이를 보여준다.

위와 같은 결과는 Eh 변화에 있어서 미생물 외에 미량의 영양물질도 상당히 중요함을 나타낸다. 즉, 소량의 영양물질의 공급만으로도 지하수의 Eh를 상당히 낮출 수 있음을 가리킨다. 하지만, 영양물질이 공급된다 하더라도 지하수 미생물의 활동 및 증식(개체수 증가)이 함께 이뤄지지 않는다면 지하수의 Eh는 크게 변하지 않을 것이다. 실험에 사용된 KURT 지하수는 지하 230 m 부근에서 채수된 천부지하수로써, 철환원박테리아의 존재비(existing ratio)가 황산염환원박테리아에 비해 상대적으로 우세하거나 유리할 것이다. 일반적으로 지하 천부에서는 철 혹은 망간환원박테리아가 우세하고 지하심부로 내려갈수록 황산염환원 혹은 메탄생성 박테리아가 우세한다(Konhauser, 2007; Ehrlich and Newman, 2009). 본 실험에 사용된 지하수는 심도가 낮은 천부지하수로써 철 혹은 망간환원박테리아가 우세 종(species)을 이루며, 영양물질 공급시 이들 박테리아에 의한 지하수 Eh 감소가 대부분 이뤄질 것으로 예상되고 있다(Fig. 6). 한편, 황산염환원박테리아의 경우 추가적인 동종 박테리아 공급이 없는 한 지하수의 환원, 황화수소 생성 및 황화광물 침전 등의 과

정이 매우 제한적으로 이뤄질 것이고 Eh 감소폭도 그리 크지 않을 것이다(Fig. 6).

이러한 실험 결과로부터 알 수 있는 사실은, 지하수의 Eh 변화폭을 크게 하기 위해서는 활발한 생지화학적 반응을 유도해야 하며, 이를 위해서는 영양물질 공급뿐만 아니라 토착미생물(indigenous bacteria)의 추가 및 보충이 있어야 좋은 성과를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

3.4. 검은색 황화물 생성 및 생지화학적 의미

Fig. 4에서 황산철(FeSO₄)과 바큘라텀이 지하수에 주입된 이후 지하수의 Eh 감소와 더불어 검은색의 부유물이 생성되었다. 우리는 이러한 부유물이 무엇인지 알아보기 위해 시료를 채취하여 전자현미경 분석을 실시하였다. Fig. 7은 환원 지하수의 검은색 부유물 전자현미경 이미지로써 판상구조의 μm 크기의 입자들로 구성되어 있다. 입자 주변에 ‘바큘라텀’ 미생물들을 발견할 수 있는데, 이는 검은색 황화물들의 생성 기원(생지화학적 과정)을 말해준다. 판상구조 입자들의 EDS 화학분석결과 Fe(철)와 S(황)로 구성된 ‘FeS’ 황화철

(Fe:S = 0.47:0.53 atomic ratio)로 분석되었으며, 시료준비 과정에서의 산화 및 분석오차 등을 고려하면 Fe:S가 거의 1:1에 가까워 화학조성 및 광물 외형상 맥키나와이트(mackinawite)광물로 추정하는데 큰 무리가 없을 것이다. 일반적으로 맥키나와이트는 박테리아에 의해 황산염이 환원되면서 용존 철과 결합되어 실온에서 쉽게 만들어지는 일차 황화광물로 알려져 있다(Gramp *et al.*, 2010; Lee *et al.*, 2011c, 2013).

Fig. 4 결과에서는 바큘라텀의 활동에 의해 지하수의 Eh가 점차 감소되었는데, 주입된 황산나트륨(Na₂SO₄) 혹은 황산철(FeSO₄)에 따라 지하수의 Eh 변화가 다르게 나타났다. 일반적으로 미생물은 ‘전자공여체’와 ‘전자수용체’를 활용하여 대사작용(metabolism)을 일으키면서 에너지를 얻게 되는데, 본 실험에서는 ‘젖산’이 전자공여체로 사용되고 ‘황산염(SO₄²⁻)’이 전자수용체로 사용되었다. 미생물의 물질대사(metabolism) 과정에서 젖산의 분해에 의해 황산염이 전자를 얻게 되면 황산염은 점차 ‘이황화물(HS⁻)’ 혹은 ‘황화수소(H₂S)’ 형태로 환원된다(Barton and Hamilton, 2007). 이 과정에서 다량의 이황화물(HS⁻)과 황화수소(H₂S)가 발생하게 되며 황화수소는 생물학적 독성을 띤다(Barton and Hamilton, 2007). 즉, 바큘라텀(SRB)의 활동에 의해 지하수가 점차 환원되면서 다량 생성되는 H₂S는 미생물의 활동을 다시 억제하여 Eh 감소가 한계에 다다를 수 있다. 그러나, 만일 용존 철이 지하수에 풍부하게 존재한다면 생지화학적으로 생성되는 HS⁻ 및 H₂S가 철과 반응하여 황화철(iron sulfide) 광물, 즉 맥키나와이트로 소모되기 때문에 주변의 용존 황화물(HS⁻, H₂S)의 농도는 상대적으로 감소할 것이다.

황산철이 투여된 조건에서는 Fig. 4와 7에서 볼 수 있듯이 검은색의 황화물인 ‘맥키나와이트’가 다량 생성되었는데, 이러한 조건에서는 용존 황화물(예: HS⁻)의 농도가 상대적으로 낮고 지하수의 Eh는 -500 mV까지 감소됨을 알 수 있다.

위의 결과들은 지하수의 용존 성분들이 지하수의 생지화학적 산화/환원 과정에 매우 중요한 요소임을 알 수 있으며, 특히 용존 무기성분 중에 용존 철(dissolved iron)의 존재가 생기원(biogenic) 황화철 생성 및 지하수의 Eh 감소에 매우 중요한 역할을 하고 있음을 알 수 있다.

3.5. 현장 적용성

오염된 지하수를 원위치(in-situ) 방법으로 정화하는 과정에서 지하수의 Eh를 낮추고자 할 때, 생지화학적

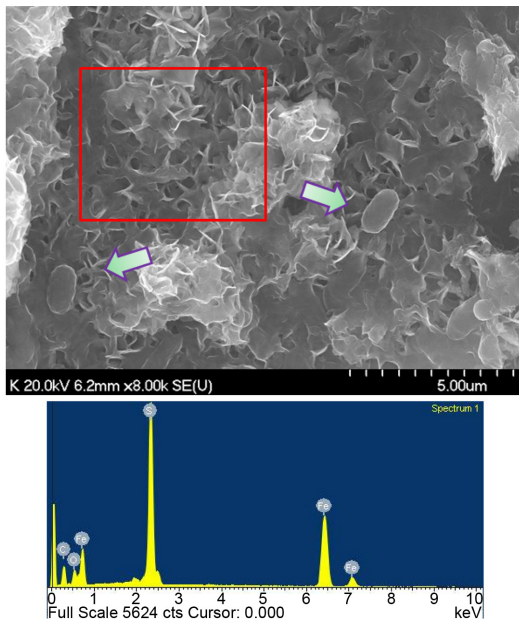


Fig. 7. A SEM image of the iron-sulfide that was generated from the microbially-activated groundwater containing FeSO₄ by *Baculatum*. EDS spectrum shows S (sulfur) and Fe (iron) main peaks. Arrows indicate ‘*Baculatum*’ cells, the indigenous sulfate-reducing bacterium in the KURT groundwater.

방법을 적용해 볼 수 있다. 즉, 젓산과 같은 전자공여체의 공급만으로도 현장 지하수의 Eh를 낮추거나 지하수의 산화를 어느 정도 예방할 수 있다(Anderson *et al.*, 2003). 또한, 일정량의 영양물질 또는 금속환원 미생물을 추가 공급하여 산화/환원에 민감한 중금속 및 방사성 핵종들의 산화수 조절 및 그들의 수착, 침전과 광물화 과정 등을 유리한 쪽으로 유도할 수 있을 것이다. 지하수의 Eh를 낮추어 환원성을 극대화하고자 할 경우, 혐기성 박테리아 중에 황산염환원박테리아를 사용하고 동시에 황산철과 같은 철을 함유한 황산염류를 같이 공급해 줄 수 있다. 공급하고자 하는 용존 철의 농도가 매우 높은 경우에서는 황산염으로부터 환원되는 황화이온(S²⁻)이 철과 결합하면서 침전성 황화철 광물(예: 맥키나와이트)이 다량 만들어질 수 있으며, 긍정적인 측면에서는 이러한 생기원(biogenic) 황화철 광물이 추후 현장 지하수의 산화를 어느 정도 예방하는 버퍼물질로 이용될 수 있다는 점이다(Lee *et al.*, 2012; Bi *et al.*, 2013). 즉, 유입되는 산화 지하수와 미리 접촉하여 황화광물이 산화되면서 유입수의 산소 농도를 상당히 떨어뜨릴 수 있다. 하지만, 부정적인 측면에서는 황화광물에 의해 예상치 못한 퇴적물 공극(porosity) 및 지하수 유속 감소 등의 결과가 발생될 수 있다. 이외에도 최근 연구결과에 의하면 생지화학적으로 생성된 맥키나와이트가 지하수 용존 우라늄의 콜로이드화를 유도하여 장기적으로 우라늄의 이동을 촉진할 수 있다는 부정적인 결과도 있다(Lee *et al.*, 2013, 2014).

따라서 생지화학적인 방법으로 오염지하수의 Eh를 조절하고자 하는 경우, 현장 지하수의 특성뿐만 아니라 토착미생물의 종류 및 퇴적물/암반의 물리·화학적 특성 등의 정보를 사전에 미리 파악하고 조사해야 할 것이다. 결국, 산화/환원에 민감한 지하 오염물들을 현장 원위치에서 통제하고자 하는 경우에 생물자극법을 사용할 수 있으나, 부가적으로 생성되는 이차물질(예: 황화철) 등의 영향을 충분히 예측하여 반영해야 할 것이다.

4. 결 론

오염 지하수를 원위치에서 관리(정화 혹은 오염물 고정화)하고자 할 때 산화/환원에 민감한 중금속류나 방사성 핵종류 오염물에 생물자극법을 적용할 수 있을 것이다. 이 방법을 통해 지하수에 용존된 오염물들(예: 우라늄)을 환원시켜 용해도 감소 및 매질에 대한 수착능 증대와 더불어 오염물의 이동성을 획기적으로 감소

시킬 수 있다. 지하수 및 오염물의 산화/환원을 조절하는 방법 중의 하나가 토착미생물의 증·감식을 이용하는 기술이고 금속환원미생물을 선택적으로 활용할 수 있다. 국내 지하수에 관한 생물자극법의 적용성을 알아보기 위해 실험실 조건에서 전자공여체(젓산)와 전자수용체(황산염) 및 토착미생물을 주입하여 지하수의 Eh 변화 등을 살펴보았다. 순수 지하수에 비해 전자공여체와 수용체가 공급되었을 때 지하수의 환원화가 빠르게 진행되었고 미생물의 추가 공급에 의해 보다 낮은 Eh 값에 도달할 수 있었다. 또한, 지하수의 환원화가 진행되면서 검은색의 생기원 맥키나와이트가 다량 생성되었는데, 이 물질은 향후 지하수의 산화를 억제하는 버퍼물질로서의 역할을 충분히 감당할 수 있을 것이다. 부정적인 측면에서 퇴적물/암반 공극의 감소 및 우라늄과 같은 핵종들의 콜로이드 발생 가능성 등을 우려할 수 있다. 따라서, 국내 오염 지하수에 생물자극법을 적용하고자 할 때, 지하수 오염물의 종류 및 특성뿐만 아니라 현장의 수리지질학적 특성과 토착미생물의 종류 등을 사전에 종합적으로 판단, 분석하여 시행함이 필요할 것이다.

사 사

논문에 관해 좋은 지적과 수정에 도움을 주신 익명의 세분 심사위원들께 감사드리며, 본 연구는 미래창조과학부(한국연구재단)의 원자력연구개발사업의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- Ahn, J.S., Ko, K.S., Lee, J.S. and Kim, J.Y. (2005) Characteristics of natural arsenic contamination in groundwater and its occurrences. *Economic and Environmental Geology*, v.38, p.547-561.
- Anderson, R.T., Vrionis, H.A., Ortiz-Bernad, L., 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. *Applied and Environmental Microbiology*, v.69, p.5884-5891.
- Barton, L.L. and Hamilton, W.A. (2007) Sulphate-reducing bacteria. Cambridge University Press, 533p.
- Bi, Y., Hyun, S.P., Kukkadapu, P.K. and Hayes, K.F. (2013) Oxidative dissolution of UO₂ in a simulated groundwater containing synthetic nanocrystalline mackinawite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.102, p.175-190.
- Chon, C.M., Kim, K.Y., Koh, D.C. and Choi, M.J. (2009) Arsenic distribution and solubility in groundwater of

- Okcheon area. Journal of the Mineralogical Society of Korea, v.22, p.331-342.
- 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. Journal of Hazardous Materials, v.175, p.1062-1067.
- Konhauser, K (2007) Introduction to geomicrobiology. Blackwell publishing, 425p.
- Lee, S.Y. and Baik, M.H. (2007) Characters of fracture-filling minerals in the KURT and their significance. Journal of the Mineralogical Society of Korea, v.20, p.165-173.
- Lee, S.Y., Baik, M.H. and Song, J.K. (2009) Removal characteristics of dissolved uranium by *Shewanella p.* and application to radioactive waste disposal. Korea Society of Economic and Environmental Geology, v.42, p.471-477.
- Lee, S.Y., Baik, M.H. and Choi, J.W. (2010) Biogenic formation and growth of uraninite (UO₂). Environmental Science and Technology, v.44, p.8409-8414.
- Lee, S.Y., Oh, J.M. and Baik, M.H. (2011a) Interaction between selenium and bacterium and mineralogical characteristics of biotreated selenium. Journal of the Mineralogical Society of Korea, v.24, p.217-224.
- Lee, S.Y., Oh, J.M. and Baik, M.H. (2011b) Uranium removal by *D. baculatum* and effects of trace metals. Journal of the Mineralogical Society of Korea, v.24, p.83-90.
- Lee, S.Y., Oh, J.M., Baik, M.H. and Lee, Y.J. (2011c) Change of oxidation/reduction potential of solution by metal-reducing bacteria and roles of biosynthesized mackinawite. Journal of the Mineralogical Society of Korea, v.24, p.279-287.
- Lee, S.Y., Baik, M.H. and Jeong, J. (2012) Study on the oxidation and dissolution characteristics of biogenic mackinawite. Journal of the Mineralogical Society of Korea, v.25, p.155-162.
- Lee, S.Y., Baik, M.H., Cho, H.R., Jung, E.C., Jeong, J.T., Choi, J.W., Lee, Y.B. and Lee, Y.J. (2013) Abiotic reduction of uranium by mackinawite (FeS) biogenerated under sulfate-reducing condition. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, v.296, p.1311-1319.
- Lee, S.Y., Cha, W.S., Kim, J.G., Baik, M.H., Jung, E.C., Jeong, J.T., Kim, K., Chung, S.Y. and Lee, Y.J. (2014) Uranium(IV) remobilization under sulfate reducing conditions. Chemical Geology, v.370, p.40-48.
- Oh, J.M., Lee, S.Y., Baik, M.H. and Roh, Y. (2010) Characterization of uranium removal and mineralization by bacteria in deep underground, Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI). Journal of the Mineralogical Society of Korea, v.23, p.107-115.
- Seo, H., Rhee, S.K., Kim, K., Park, E., Kim, Y., Chon, C.M., Moon, J.W. and Roh, Y. (2012) Biogeochemical remediation of Cr(VI)-contaminated groundwater using MMPH-0 (*Enterobacter aerogenes*). Korea Society of Economic and Environmental Geology, v.45, p.105-119.
- 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. Environmental Science and Technology, v.42, p.5600-5606.