

유기오염물의 분해에 의한 오염토양내 비소종 변화 영향

천찬란, 이상훈*

한국건설기술연구원,*가톨릭대학교 생명과학부
annelva@kict.re.kr, slee@www.cuk.ac.kr

요 약 문

Arsenic speciation changes between As(V) and As(III) are subject to changes in accordance with redox conditions in the environment. It is common to find contaminated sites associated with mixed wastes including both organic pollutants and heavy metals. We conducted microcosm experiment under hypothesis that the co-disposed organic pollutants would influence on the arsenic forms and concentrations, via degradation of the organic pollutants and the consequent impact on the redox conditions in soil. Artificially contaminated soil samples were run for 40 days with control samples without artificial contamination. We noticed arsenic in the contaminated soil showed different behaviour compared with the arsenic in the control soil. The findings indicate degradation of organic pollutants in the contaminated soil influenced on the arsenic speciation and concentrations. A further work is needed to understand the process quantitatively. However, we could confirm that degradation of organic pollutants can influence on the abiotic processes associated with geochemical reactions in contaminated soil. Degradation of organic pollutants can increase the mobility and toxicity of arsenic in soil and sediment by changing redox conditions in the geological media and subsequently from As(V) to As(III).

key word : arsenic, speciation, bioremediation, mixed wastes, organic pollutants

1.서론

강한 독성물질로 알려진 비소는 지하에 널리 분포하며 유비철석을 비롯한 황화광의 용해로 유입되는 자연기원과 각종 인간활동에 의한 인공기원에 의해 다양한 농도로 분포한다(Bhumbla and Keefer, 1994). 오염된 토양이나 퇴적물로부터 비소가 용출될 경우 동식물에게 독성물질을 공급할 뿐 아니라 하부의 지하수 또는 인접 수계를 오염시킨다. As(III)은 As(V)에 비하여 용해도와 이동도가 훨씬 더 높아 결과적으로 자연계에서 독성이 훨씬 높은 특성을 보인다. 특히 As(V)의 경우 망간산화물이나 철산화물 표면에 흡착되거나 공침전하여 이동도가 제한되며 수체에서 퇴적물로 침전, 제거된다(Mok and Wai, 1994).

최근 인간 활동이 다양해지고 범위가 넓어지면서 오염물질의 종류가 다양해지고 있으며 복합적으로 나타나는 경우가 많아지고 있다. 특히 산업 활동, 광산 활동, 살충제, 비료 사용 등이 인위적인 비소 오염원이며 (Bhumbla and Keefer, 1994) 이 경우 비소와 유기오염물의 공존이 예상된다. 유기오염물이 토양에서 생물학적으로 분해 되면 이 때 관여하는

미생물들은 산화제로서 산소부터 전자 수용체들을 차례로 소비하면서 토양 및 지하수의 산화/환원전위, pH 등의 물리화학적 환경을 변화시킨다(Klinchuch *et al.*, 1999). 결과적으로 유기물의 분해는 As(V)를 As(III)로 환원시켜 비소의 이동도와 독성을 증가시킬 뿐 아니라 철/망간 산화물의 환원용출로 용존 비소의 농도를 증가시킬 것으로 예상된다.

토양환경 중의 비소관련 연구는 광미, 토양, 토양수 등을 대상으로 많이 이루어져왔으며 비소의 화학종 분포와 무기환경적 조정인자에 관한 것이 주를 이루어왔다. 또한 최근 유기오염물 분해에 따른 비소농도 증가 영향에 관한 연구가 보고되었으나(Klinchuch *et al.*, 1999), 이는 철산화물 환원용출에 따른 총 비소농도의 증가에 관한 것이며 비소자체의 화학형태 변환에 관한 연구는 아직 시도된 바 없는 것으로 생각된다. 한편 국내에서는 미생물에 의한 용존 비소의 산화상태 변화에 관한 논문이 발표된 바 있으며(이종운외, 2002) 이는 미생물 활동에 중요한 역할을 하는 유기오염물의 분해과정이 비소거동에 영향을 미칠 수 있음을 뒷받침한다. 본 연구는 우선 유기오염물의 분해과정과 이에 따른 비소종 변화 여부를 실험을 통하여 확인함으로써 유기오염물 분해가 비소종에 영향을 미칠 수 있는지 여부를 알아보았다. 또한 본 연구는 예비연구의 성격을 가지며 향후 작업을 통하여 유기오염물의 분해에 따른 비소종 변화과정에 관여하는 조정인자들을 좀 더 정량적으로 규명하고자 한다.

2.본론

2.1 실험방법

본 연구에서 사용된 시료는 낙동강 주변의 사질 대수층 토양(<2mm)을 사용하여 유기물로 오염되지 않는 대조군 토양과 tetradecane과 phenanthrene으로 인공적으로 오염시킨 토양으로 microcosm을 제작하였다. 8g의 건조된 오염토양을 40ml 갈색 병에 넣고 비소용액을 첨가한다. 이 때 비소용액의 양은 미생물에 의한 유기물 분해 최적 수분함량인 25%(v/w)가 되도록 하였고, 토양 내 비소의 오염농도는 세 가지로 구성하였다; 1) As(III) 3 μ M과 As(V) 3 μ M 혼합용액, 2) As(III) 6 μ M, 3) As(V) 6 μ M. 이렇게 제작된 microcosm은 총 10 set를 제작하였으며 제작된 microcosm은 외부의 산소유입을 막기 위해 분석 전까지 밀봉되었다. 유기물의 분해를 촉진하기 위하여 water bath shaker에서 25 $^{\circ}$ C, 100rpm의 교반속도로 회전시켰으며 매 4일간 최대 40일에 걸쳐 microcosm내 토양의 비소를 추출, 분석하였다. 일정 기간이 경과한 microcosm은 교반기에서 꺼낸 후 바로 -60 $^{\circ}$ C에서 급속냉각 후 동결건조기를 이용하여 건조시켰다. 건조한 토양을 다시 골고루 섞은 후 일부는 메탄올로 추출하여 gas chromatography로 유기물 분석을 실시하였고, 나머지는 비소 분석을 위해 아스코르빅산으로 추출하였다. 비소 추출용액은 비소종 As(III)과 As(V)의 분리를 위해 Wilkie and Hering (Wilkie & Hering, 1998) 이 제시한 음이온 교환 방법을 변형하여 사용하였다. 분리된 비소종 용액은 원자흡광분석기(Shimadu, AA-6601)을 이용하여 분석하였다.

2.2 결과

유기오염물의 농도변화 및 이에 따른 토양내 As(III)/As(V)의 비율변화 경향을 Figure 1에 나타내었다. 유기물 분해특성은 tetradecane과 phenanthrene 모두 시간에 따라 점차 감소하다가 24일 이후부터 안정해지는 모습을 보인다. 유기물의 분해와 이에 따른 농도감소과정은 비소농도가 초기에 불안정한 모습을 보이는 것과는 달리 분해가 초기부터 이루어져 농도 감소가 일어나 점차 일정한 농도에 도달하는 분해과정을 보여준다. 이러한 유기오염물 분해 및 농도변화 특성에 대해 가능한 설명으로는; 1) 유기물 분해에 작용하는 효

기성 미생물이 microcosm 가동초기에 함유된 산소의 영향으로 가동후 일정시간까지 활동을 하며 microcosm이 점차 혐기성으로 바뀌면서 활동도가 떨어지는 이유 또는 2) 비소독성으로 인한 호기성 미생물의 활동도 감소 등을 들 수 있다. 비소독성으로 인한 박테리아 활동 감소의 경우 광미를 포함한 비소오염지역에서 수종의 비소분해 또는 무독화 작용을 하는 박테리아가 분리되었으며 이들이 비소농도에 영향을 미치는 것이 보고되었으나 (이종운외, 2002) 본 시험에 사용한 토양은 비소에 특별히 오염되어있지 않은 지역으로 이러한 비소분해 작용을 하는 토착미생물의 가능성이 적을 것으로 생각된다. 두 유기물질간 분해형태 차이가 보이는 것은 화학구조의 차이 때문인 것으로 생각된다.

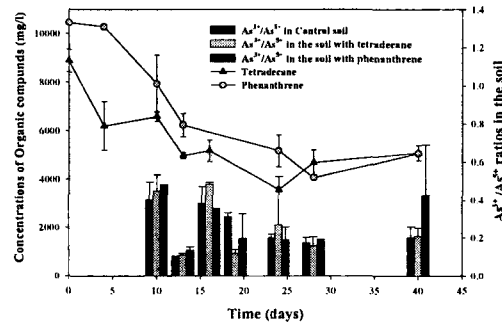


Figure 1. Relationships between the As^{III}/As^V ratio and degradation of organic compounds in the soil for 40 days (Initial concentrations: As^{III} - 3 μ m, As^V - 3 μ m)

유기오염물로 오염되지 않은 대조군 토양의 As(III)/As(V) 비는 시간에 따라 그 비율이 일정하게 유지되지 않음이 관찰된다. 유기오염물이 없는 상태에서 이렇게 비소종간의 비율이 변화하는 것은 비소농도와 비소의 화학종(species) 변화에 유기물 분해가 아닌 다른 기작들이 있음을 시사하며 이러한 기작들로는 1) 미생물에 의한 소비과정을 통한 생물학적 작용 2) 비소가 표면 흡착형태에서 토양유기물 또는 다른 금속리간드 등과 결합하여 침전, 제거되는 과정들을 들 수 있다. 특히 본 시험에 사용한 토양의 pH가 약산성을 띄고 있으며 이 경우 As(V)는 철/망간산화물에 침전되거나 이들의 콜로이드 입자들과 공침전, 제거된다 (Mok and Wai, 1994)

오염토양에서 microcosm 가동시간에 따른 As(III)/As(V) 비율변화는 일정한 경향을 보이지는 않으나 대조군 토양과 비교해 볼 때 최종적으로 그 값이 점점 증가하는 것을 보인다. 즉, 유기물 분해가 어느 정도 안정된 20일 이후의 경우 비율이 약간의 증가와 감소를 나타내나 40일 후 개봉한 시료에서는 모두 최고값을 보여 As(III) 함량의 증가에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

3. 결론

유기오염물로 오염된 토양과 대조군으로 사용된 오염되지 않은 토양 모두에서 전반적인 비소농도의 감소와 비소종 비율 변화가 일어나는 것이 관찰되었으며 이는 혐기성 상태에서 진행한 실험조건에 따라 환원환경으로 변화함에 따라 일어난 것으로 생각된다. 유기오염물이 없는 대조군 토양에서도 산소가 고갈됨에 따라 물리화학적인 동인에 의한 혐기성 환경이 조성되면서 비소종의 변화가 관찰된다. 그러나 이는 유기오염물의 영향을 받은 경우와 비교할 때 다른 차이를 보여 단순한 무기환경변화 뿐만 아니라 유기오염물의 분해에 따른 새로운 영향이 분명히 있음을 확인 할 수 있었다. Microcosm 가동시간이 길어지면서 전반

적인 비소농도는 감소한다. 이러한 감소에 대한 원인은 유기물 또는 다른 금속 리간드 등과 결합하여 침전, 제거되는 기작이 가능할 것으로 생각된다. 유기오염물들의 분해속도가 가장 빠른 때인 초기의 As(V) 대 As(III)의 비율이 초기의 주입농도와 상관없이 크게 나타나는 점은 유기물 분해에 따른 비소종 변화 가능성을 뒷받침한다.

본 연구를 통하여 유기오염물과 비소가 동시에 오염된 지역에서 비소는 유기오염물의 영향으로 독성이 더 강한 As(III)로 전환이 가능하며 전체 농도의 증가 가능성이 있음을 알 수 있었다. 이는 많은 오염지역에서 유기 오염물과 중금속이 공존하는 상황에서 부지 오염특성을 좀 더 정량적으로 이해하는 새로운 접근방법이 될 것으로 생각된다.

4. 참고문헌

1. 이종운, 이상우, 김경웅 (2002) 호기성환경에서 비소의 지구화학적 거동에 미치는 미생물의 영향 및 오염복구에의 적용 가능성. 자원환경지질, 34권, p.345-354.
2. Bhumbra, D.K., and Keefer, R.E. (1994) Arsenic mobilization and bioavailability in soil. In Nriagu, J.O.(ed.) Arsenic in the environment, Part I: Cycling and characterization, Wiley-Interscience, New York, p.51-82.
3. Klinchuch, L.A., Delfino, T.A., Jefferson, J.L., and Waldron, J.M. (1999) Does biodegradation of petroleum hydrocarbons affect the occurrence or mobility of dissolved arsenic in groundwater?, Environmental Geosciences, v.6, p.9-24.
4. Mok, W.M., and Wai, C.M. (1988) Mobilization of arsenic in contaminated river waters. In Nriagu, J.O.(ed.) Arsenic in the environment, Part I: Cycling and characterization, Wiley-Interscience, New York, p. 99-118
5. Wilkie, J.A., and Hering, J.G. (1998) Rapid oxidation of geothermal arsenic(III) in streamwaters of eastern Sierra Nevada, Environ. Sci. Technol., v.32, p.657-662.