

## 퇴적 유기물 분해과정에 따른 물질 거동 변화 예측을 위한 수치모델 적용

최정현 · 박석순<sup>†</sup>

이화여자대학교 공과대학 환경학과

(2004년 10월 18일 접수, 2005년 2월 2일 채택)

### Application of a Numerical Model for the Prediction of Vertical Profiles of Electron Acceptors Based on Degradation of Organic Matter in Benthic Sediments

Jung Hyun Choi · Seok Soon Park<sup>†</sup>

Department of Environmental Science and Engineering, College of Engineering, Ewha Womans University

**ABSTRACT** : A one-dimensional numerical model was developed to simulate vertical profiles of electron acceptors and their reduced species in benthic sediments. The model accounted for microbial degradation of organic matter and subsequent chemical reactions of interest using stoichiometric relationships. Depending on the dominant electron acceptors utilized by microorganisms, the benthic sediments were assumed to be vertically subdivided into six zones: (1) aerobic respiration, (2) denitrification, (3) manganese reduction, (4) iron reduction, (5) sulfate reduction, and (6) methanogenesis. The utilizations of electron acceptors in the biologically mediated oxidation of organic matter were represented by Monod-type expression. The mass balance equations formulated for the reactive transport of organic matter, electron acceptors, and their corresponding reduced species in the sediments were solved utilizing an iterative multistep numerical method. The ability of model to simulate a freshwater sediments system was tested by comparing simulation results against published data obtained from lake sediments. The simulation results reasonably agreed with field measurements for most species, except for ammonia. This result showed that the C/N ratio (106/16) in the sediments is lower than what the Redfield formula prescribes. Since accurate estimates of vertical profiles of electron acceptors and their reduced species are important to determine the mobility and bioavailability of trace metals in the sediments, the model has potential application to assess the stability of selected trace metals in the sediments.

**Key Words** : Biodegradation, Sediments, Electron Acceptor, Numerical Model, Metal

**요약** : 본 연구에서는 퇴적물에서 일어나는 유기물 분해과정 중 이용된 전자 수용체와 분해과정에서 생산된 환원 물질의 농도 변화를 적절히 파악하고 정량화하기 위한 수치모델을 개발하였다. 퇴적물에 서식하는 미생물이 전자 수용체를 이용하여 유기물을 분해하는 반응들은 전자 수용체의 종류에 따라서 다음과 같이 6가지 형태로 구분 할 수 있다: (1) 호기성 분해(Aerobic Respiration), (2) 탈질(Denitrification), (3) 망간 환원(Manganese Reduction), (4) 철 환원(iron Reduction), (5) 황산염 환원(Sulfate Reduction), (6) 메탄 환원(Methanogenesis). 이와 같은 6가지 반응은 양론(Stoichiometry)적으로 표현되어지며, 여기에 관여하는 3개의 고형물질 (침전성 유기물질, manganese oxides, iron oxides)과 8개의 용존물질 (oxygen, nitrate, sulfate, ammonia, dissolved manganese, dissolved iron, sulfide, methane)의 움직임은 1차원 물질수지 방정식으로 모델에서 재현되어졌다. 퇴적물에서 미생물에 의한 유기물 분해 반응은 Monod 반응식을 이용하여 간단히 표현되어졌다. 퇴적물에 포함된 물질들에 대한 물질수지 방정식들은 Monod 반응식에 포함된 비선형성을 제거하기 위해서 다단계의 반복적인 수치해석법에 의해 안정적인 해를 구할 수 있었다. 모델의 타당성을 검토하기 위하여 Sweert et al. (1991a)이 Netherland의 Veluwe 호수의 퇴적물에서 조사한 자료에 모델결과를 비교하였고, 결과로써 산출된 전자 수용체와 환원 물질의 수직적 분포형태는 관측값과 비교적 잘 부합하였다. 그러나 모델을 통하여 예측된  $NH_4^+$ 의 농도는 측정된 농도보다 훨씬 낮은 것이 관찰이 되었는데, 이는 모델에서 유기물질을 표현할 때 사용한 Redfield의 유기물식이 본 연구에 적용된 퇴적물에서의 높은 질소 함유율을 적절히 표현하지 못한 결과로 해석되어 질 수 있다. 퇴적물 깊이에 따른 전자 수용체와 환원된 물질의 분포변화는 증균속의 재용출과 생물이용도를 조절하는 주요인이 되기 때문에, 이 연구에서 개발된 수치모델은 퇴적물에서 일어나는 미량 오염 물질의 거동을 파악하기 위해 유용하게 사용되어질 수 있을 것으로 사료된다.

**주제어** : 생물학적 분해, 퇴적물, 전자수용체, 수치해석모델, 증균속

### 1. 서론

퇴적물은 수체에 유입된 증균속이나 유독성 화학물질과

같은 미량 오염물질(Trace Pollutants)이 제거되는 장소로 작용을 하기도 하지만 동시에 함유된 미량 오염물질들이 다양한 생물·화학적 변화과정을 거쳐 수체로 다시 재용출(Remobilization) 함으로써 수질 오염원의 역할도 하게 된다.<sup>1~3)</sup> 그러므로 부유성 고형물질에 부착하여 정체수역에서 퇴적한 미량 오염물질의 침전 및 재용출 현상은 수체내

<sup>†</sup> Corresponding author  
E-mail: ssp@ewha.ac.kr  
Tel: 02-3277-3546

Fax: 02-3277-3275

오염물 농도를 결정하는데 있어 중요한 부분을 차지하고 있다.<sup>4)</sup> 또한 퇴적물은 물고기나 무척추 동물(Invertebrate)과 같은 수서생물(Aquatic Organisms)의 주요한 서식처로 작용하기 때문에 퇴적물에서의 중금속이나 유독성 화학물질의 이동 및 변형과정을 파악하는 것은 수자원과 수중 생태계를 보호하기 위해 매우 중요하다.<sup>5~7)</sup>

퇴적물에 함유된 미량 오염물질의 거동(Mobility)은 흡착과 탈착(Adsorption/Desorption), 용해와 침전(Dissolution/Precipitation), 확산현상(Diffusion), 미생물에 의한 유기물 분해과정(Biodegradation), 그리고 저서생물에 의한 퇴적물 교란(Bioturbation) 등과 같은 물리학적·화학적·생물학적 작용들에 영향을 받는다 (Fig. 1). 생물화학적 변화 기작은 미생물에 의한 유기물 분해과정에 의해 유발되며 일련의 전자수용체(Electron Acceptor)를 필요로 하게 된다 (Fig. 2). 일차적으로 호기성 조건에서는 유기물이 호기성 박테리아나 곰팡이류에 의해 산화되며, 산소가 거의 소모되는 지점부터는 발생하는 자유에너지(Free Energy) 크기에 따라 Nitrate, Manganese Oxides, Iron Oxides, 그리고 Sulfate가 차례로 이용된다.<sup>8)</sup> 마지막으로 분해과정에서 생성된 Carbon Dioxide가 전자수용체로 이용되는 메탄형성과정(Methanogenesis)이 나타나게 되며 분해가능한 유기물이 모두 소모되거나 이용가능한 전자수용체가 없어질 때까지 이러한 과정이 반복된다.

유기물 분해과정에서 사용된 전자수용체들은 환원된 상태로 ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{CH}_4$ ) 공극수(Pore Water)를 통하여 확산되어지고, 퇴적물 내 산소층에 도달하면 산소를 소모하여 다시 전자수용체 (i.e.,  $\text{NO}_3^-$ , Manganese Oxides, Iron Oxides,  $\text{SO}_4^{2-}$ )로 이용되는 순환과정을 이루게 된다. 퇴적물에서 산소는 유기물,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{HS}^-$ ( $\text{H}_2\text{S}$ ),  $\text{CH}_4$ , 그리고 수서 무척추동물의 호흡의 7가지 경로에 의해 소모되어지고, 이는 일반적으로 퇴적물 산소 요구량 (SOD: Sediment Oxygen Demand)으로 정의되어진다. 퇴적물에 함유된 이용가능한 산소 농도는 미량 오염물질의 생물 분해과정과 산물을 크게 변화시키게 되고 또한 퇴적물의 산화·환원력에 영향을 주게 된다.<sup>9)</sup> 퇴적물의 깊이에 따른 산화·환원력의 변화는 함유된 중금속의 재용출과 생물이용도를 조절하는 주요인이 되며 동시에 유독성 화학물질의 분해 경로와 속도를 변화시켜 최종산물(End Products)과 잔류 유해물질 농도를 변화시킨다.<sup>10~13)</sup>

퇴적물의 산화·환원력은 함유된 유기물이 분해되는 과정에서 이용가능한 전자수용체(Electron Acceptor)의 종류와 농도, 그리고 이들이 환원된 물질의 농도에 의해 결정된다. 따라서 퇴적물에서 일어나는 미량 오염물질의 거동을 파악하기 위해서는 퇴적물에서 일어나는 유기물 분해과정에 이용된 전자수용체와 분해과정에서 생산된 환원된 물질의 농도 변화를 적절히 파악하고 정량화하는 것이 필요하다.

본 논문은 퇴적물에서 일어나는 다양한 생물화학적 반응을 정량화하는 수치모델 개발을 소개하고 개발된 모델을 실측자료에 적용하여 모델에 사용된 반응기작과 수치해법의 타당성을 검토하고자 한다.

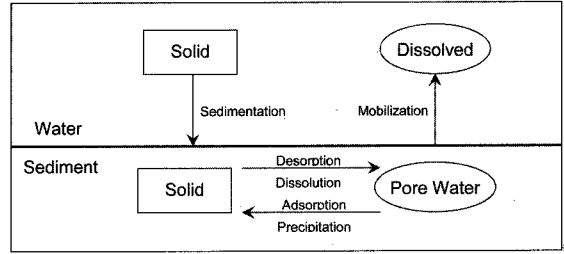


Fig. 1. Dynamics of chemical constituents in sediment-water system.

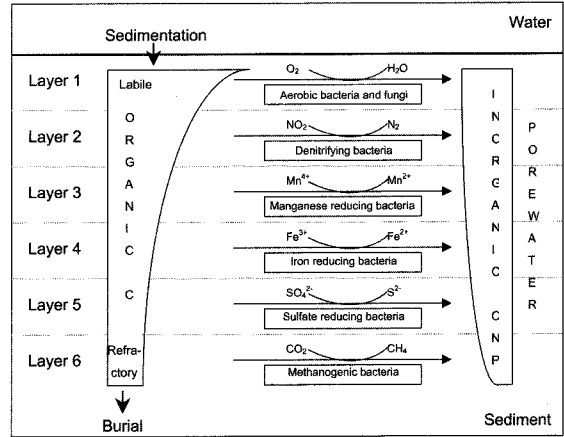


Fig. 2. Sequential utilization of electron acceptors in benthic sediments.

## 2. 모델 원리

### 2.1. 모델식

퇴적물에서 일어나는 생물화학적 반응들은 수체로부터 퇴적된 고형유기물 (Particulate Organic Matters)이 가수분해반응(Hydrolysis)이나 발효반응(Fermentation)을 통해 분자량이 비교적 적은 용존유기물(Dissolved Organic Matters)로 분해되는 과정으로부터 시작된다. 퇴적물에서 일어나는 생물화학적 반응들은 용존물질의 흡착 및 탈착, 용해, 침전(Precipitation), 그리고 함유된 물질의 종류에 따라 여러가지 미생물 반응이 있으며, 이 반응들은 퇴적물의 수소이온농도(pH)와 산화환원력(Eh)에 민감하게 변화한다. 담수 퇴적물에서 수소이온농도의 수직적 분포는 변화가 크기 않으므로, 본 연구에서는 퇴적물의 산화환원력을 변화시키는 미생물의 유기물 분해에 따른 전자수용체와, 그리고 분해과정에서 생성되는 환원물질의 수직적 분포를 시뮬레이션 하고자 하였다. 또한 이 모델은 퇴적물내 물질순환에서  $\text{CO}_2$ 나  $\text{CH}_4$  등의 기체상태 물질의 생성과정을 제외한 일부분만을 살펴보았다.

퇴적물에서 서식하는 미생물이 전자수용체를 이용하여 유기물을 분해하는 반응들은 양론(Stoichiometry)적으로 표현될 수 있고(Table 1), 이 반응식에 사용된 유기물 분자의 화학식은 Redfield (1958)에 의하여 제안되었다.

모델식은 산출되는 물질이 고형물질 (i.e., Organic Matter,

**Table 1.** Biogeochemical reactions included in this model

Layer	Stoichiometric relationships
1	$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 106O_2 \rightarrow 106CO_2 + 16NH_3 + H_3PO_4 + 106H_2O$
	$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + H_2O + 2H^+$
	$2Mn^{2+} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2MnO_2 + 4H^+$
	$4Fe^{2+} + O_2 + 6H_2O \rightarrow 4FeOOH + 8H^+$
	$HS^- + 2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + H^+$
	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$
2	$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 84.8NO_3^- + 84.8H^+ \rightarrow 106CO_2 + 42.4Fe^{2+} + 16NH_3 + H_3PO_4 + 148.4H_2O$
3	$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 212MnO_2 + 424H^+ \rightarrow 106CO_2 + 212Fe^{2+} + 16NH_3 + H_3PO_4 + 318H_2O$
4	$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 424FeOOH + 848H^+ \rightarrow 106CO_2 + 424Fe^{2+} + 16NH_3 + H_3PO_4 + 742H_2O$
5	$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 53SO_4^{2-} + 53H^+ \rightarrow 106CO_2 + 53HS^- + 16NH_3 + H_3PO_4 + 106H_2O$
6	$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) \rightarrow 53CO_2 + 53CH_4 + 16NH_3 + H_3PO_4$

Manganese Oxides, Iron Oxides) 또는 용존물질 (Oxygen, Nitrate, Dissolved Manganese, Dissolved Iron, Sulfate, Sulfide, Methane, Ammonia)에 따라 이동과 혼합과정에서 차이가 난다. 고형물질의 경우 침전 속도에 따라 수체와 퇴적물이 만나는 면(SWI : Surface Water Interface)으로부터 이동하며 생물 교란 현상에 의하여 혼합된다. 용존물질의 경우 공극수가 아래로 침투하는 현상(Infiltration)에 의해 이동하며 확산(Dispersion)에 의하여 혼합이 되어진다. 확산은 농도 구배에 따른 분자확산(Molecular Diffusion), 퇴적물에 서식하는 생물에 의한 교란(Bioturbation), 그리고 생물활동에 따른 수체의 이동으로 인한 확산(Irrigation)의 합으로 표현된다. 따라서 퇴적물에서 일어나는 고형물질과 용존물질의 변화는 다음과 같은 일반식으로 표현될 수 있다.

고형물질

$$-(1-\phi)\omega \frac{dC_i^s}{dZ} + (1-\phi)D_B \frac{d^2C_i^s}{dZ^2} \pm \sum R_i = 0 \tag{1}$$

용존물질

$$-\phi V \frac{dC_i^{aq}}{dZ} + \phi \left( D_B + D_i + \frac{D_f}{\theta} \right) \frac{d^2C_i^{aq}}{dZ^2} \pm \sum R_i = 0 \tag{2}$$

여기서,  $\phi$ 는 공극율,  $\omega$ 는 고형물질  $i$ 의 수직 이동속도 [cm/yr],  $C_i^s$ 는 고형물질  $i$ 의 농도 [ $\mu\text{mol}/\text{cm}^3$ ],  $Z$ 는 수직 거리 [cm],  $D_B$ 는 생물교란계수 [ $\text{cm}^2/\text{yr}$ ],  $V$ 는 공극수 수직 이동속도 [cm/yr],  $C_i^{aq}$ 는 용존물질  $i$ 의 농도 [ $\mu\text{mol}/\text{L}$ ],  $D_i$ 는 저서생물의 수체이동에 따른 혼합계수 [ $\text{cm}^2/\text{yr}$ ] 그리고  $D_f$ 는 분자확산계수 [ $\text{cm}^2/\text{yr}$ ],  $\theta$ 는 곡률도(Tortuosity), 그리고  $\sum R_i$ 는 물질  $i$ 의 생성과 소모에 관계하는 반응속도들의 합이다.

퇴적물에서 미생물에 의한 유기물 분해 반응은 Monod 반응식을 이용하여 간단히 표현되어 질 수 있다.<sup>14,15)</sup> 전자 수용체,  $C_{ea}$ 를 이용하여 유기탄소,  $C_c$ 를 분해하는 생물학적

반응속도는 다음과 같이 표현되어진다.

$$R_c^{ea} = -\chi_{ea} \mu_{mea} \left( \frac{C_{ea}}{K_{sea} + C_{ea}} \right) C_c \tag{3}$$

여기서  $\chi_{ea}$ 는 지표상수 (전자 수용체가 사용되어지면 1, 그렇지 않으면 0),  $\mu_{mea}$ 는 주어진 전자 수용체가 이용되었을 경우 최대 유기탄소 분해 속도, 그리고  $K_{sea}$ 는 주어진 전자 수용체에 대한 반포화 상수이다.

주어진 전자 수용체가 사용되어지는 반응은 그에 상응하는 환원물질을 생산하게 되며 그 반응은 다음과 같이 표현되어 질 수 있다.

$$R_{ea} = -\alpha_{ea} \cdot R_c^{ea} = -\alpha_{ea} \chi_{ea} \mu_{mea} \left( \frac{C_{ea}}{K_{sea} + C_{ea}} \right) C_c \tag{4}$$

여기서  $\alpha_{ea}$ 는 1 몰(mole)의 유기탄소를 분해하는데 필요한 주어진 전자 수용체의 몰 수를 나타낸다.

유기물 분해 반응에서 발생하는 환원물질들(i.e.,  $NH_4^+$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $H_2S(HS^-)$ ,  $CH_4$ )은 공극수를 통하여 산소층으로 확산되어져서 다시 전자수용체 (i.e., Nitrate, Manganese Oxides, Iron Oxides, Sulfate)로 이용되는 순환과정을 이루게 된다. 이 중,  $NH_4^+$ 와  $CH_4$ 는 생물학적 산화 반응을 거치게 되므로 Monod 반응식을 이용하여 표현되어 진다. 그러나  $Mn^{2+}$ 는 생물학적 산화 반응을 거치지만 주로 화학적 산화 반응식을 이용하여 나타낼 수 있다.<sup>16)</sup> 이들을 제외한 용존된 환원물질  $i$ 가 산화제  $j$ 에 의하여 산화되어지는 반응속도는 다음과 같이 2차 반응식으로 표현 되어진다.

$$R_2 = k_{2,j,i} C_j C_i \tag{5}$$

여기서  $k_{2,j,i}$ 는 2차 반응 속도상수이다.

퇴적물에서  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ 와  $H_2S$ 는 공극수내 존재하는 pho-

sphorus, calcium, 그리고 carbonate와 화학적 평형상태에 이르기까지 침전현상을 일으키는데 이는 다음과 같이 1차 반응식으로 표현되어진다.

$$R_{i,s} = k_{1,s} (C_i - C_{i,e}) \quad (6)$$

여기서  $k_{1,s}$ 는 1차 반응 속도상수 그리고  $C_{i,e}$ 는 평형상태의 농도이다.

$Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $H_2S$ , 그리고  $CH_4$ 는 공극수를 통하여 좀 더 산화된 층으로 이동을 하게 되며 그 층에서 이용 가능한 전자 수용체와의 반응에 의해 산화되는 반응은 다음과 같은 1차 반응식으로 표현이 되어진다.

$$R_{i,o} = k_{1,o} C_i \quad (7)$$

여기서  $k_{1,o}$ 는 1차 반응 속도상수이다.

## 2.2. 수치해 개요

상기 설명한 일반식들을 이용하여 퇴적물에서 일어나는 유기물 분해과정과 전자 수용체의 변화(Table 1)를 11개의 미분 방정식으로 표현할 수 있으며 이는 다음과 같은 일반식으로 다시 표현할 수 있다.

$$-V_{\phi} \frac{dC}{dZ} + D_{\phi} \frac{d^2C}{dZ^2} - \mu_{m,\phi} \left( \frac{C}{K_s + C} \right) C_C - \sum k_1 C - \sum k_2 C P = 0 \quad (8)$$

여기서  $V_{\phi}$ 는 공극율을 고려한 공극수 수직 이동속도,  $D_{\phi}$ 는 공극율을 고려한 확산계수 (생물교란계수, 수체이동에 따른 혼합계수, 그리고 분자확산계수의 합),  $\mu_{m,\phi}$ 는 공극율을 고려한 최대 유기탄소 분해속도,  $k_1$ 과  $k_2$ 는 1차, 2차 반응 속도상수, 그리고  $P$ 는 2차 반응 반응물질의 농도이다.

위와 같은 1차원 미분방정식의 해를 구하는데 있어서 가장 문제가 되는 부분이 Monod 반응식에 포함되어 있는 비선형성(nonlinearity)이다. 이러한 비선형성 때문에 위의 미분방정식은 간단한 수치해석적인 방법으로 해답을 구할 수가 없게 된다. 따라서 위의 식에 포함된 비선형성을 제거하기 위해서 Monod 반응식에서 분모에 있는  $C_i$ 항을 이전 반복(Iteration) 단계에서 얻어진 값( $C_i^p$ )으로 대체하고, 분모에 있는  $C_i$ 항은  $C_i$ 와  $C_i^p$ 의 합으로 대체하는 방법을 사용하였다.<sup>14,17)</sup> 유한차분법(Finite Difference Method)에 따라 위의 미분방정식을 다시 쓰면 다음과 같이 된다.

$$-V_{\phi i} \frac{C_{i+1} - C_{i-1}}{2\Delta Z} + D_{\phi i} \frac{C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1}}{\Delta Z^2} - \mu_{m,\phi i} \left( \frac{\tau C_i + (1-\tau)C_i^p}{K_s + C_i^p} \right) C_C - \sum k_1 C_i - \sum k_2 P_i C_i = 0 \quad (9)$$

여기서  $\tau$ 는 반복 가속상수(Iteration Accelerator)이다. 수

체와 퇴적물 사이의 경계 조건(Boundary Condition)은 상수로 주어졌고 퇴적물 바닥에서의 경계조건은 깊이에 따른 농도구배가 없다고 가정하였다. 이를 수식으로 표현하면 다음과 같다.

$$C_i|_{z=0} = A \quad (10)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial Z} \Big|_{z \rightarrow \infty} = 0 \quad (11)$$

이와 같은 경계조건을 이용하여 유한차분법으로 쓰여진 미분방정식은 차원 행렬(Tridiagonal Matrix)로 표현되어 질 수 있다.

$$\begin{bmatrix} \beta_1 & \gamma_1 & & & & & & & & & & \\ \alpha_2 & \beta_2 & \gamma_2 & & & & & & & & & \\ & & & \dots & & & & & & & & \\ & & & & \dots & & & & & & & \\ & & & & & \alpha_i & \beta_i & \gamma_i & & & & \\ & & & & & & & & \dots & & & \\ & & & & & & & & & \alpha_{n-1} & \beta_{n-1} & \gamma_{n-1} \\ & & & & & & & & & & (\alpha_n + \gamma_n) & \beta_n \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \dots \\ \dots \\ C_i \\ \dots \\ \dots \\ C_{n-1} \\ C_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \omega_1 - \alpha_1 C_0 \\ \omega_2 \\ \dots \\ \dots \\ \omega_i \\ \dots \\ \dots \\ \omega_{n-1} \\ \omega_n \end{bmatrix} \quad (12)$$

여기에서  $\alpha_i = \frac{V_i}{2\Delta Z} + \frac{D_i}{\Delta Z^2}$ ,  $\beta_i = -\frac{2D_i}{\Delta Z^2} - \mu_i \frac{\tau}{K_s + C_i^p} - \sum k_1 - \sum k_2 P_i$ ,  $\gamma_i = -\frac{V_i}{2\Delta Z} + \frac{D_i}{\Delta Z^2}$  그리고  $\omega_i = \frac{(1-\tau)C_i^p}{K_s + C_i^p}$  이다. 1개의 미분방정식으로부터 만들어진 11개의 3차원 행렬은 Gaussian 제거법(Gaussian Elimination Method)을 이용하여 해를 구할 수 있고, 반복적인 계산에 의하여 안정적인 수치해를 얻을 수 있다.<sup>18)</sup>

## 3. 결과 및 고찰

모델의 타당성을 검토하기 위하여 지금까지 보고된 퇴적물 생물화학적 반응계수에 기초하여 실측한 퇴적물 자료에 모델 결과를 비교하였다. 모델 적용을 위해서 본 모델에

포함된 물질이 최대한 많이 측정되고 공극율과 곡률도 관측값이 정확한 자료를 이용하기 위하여 Sweert 등(1991a)<sup>19</sup>이 Netherland의 Veluwe 호수의 퇴적물에서 조사한 자료를 이용하였다. Veluwe 호수는 1957년에 만들어진 면적 3400 ha의 수층이 얇은 호수로서 주변 농경지의 유출수에 의해 1960년대 후반부터 부영양화 현상이 나타났으며, 1970년대 부터 호수의 수질을 복원하려는 노력들이 시작되었다. 이러한 Veluwe 호수 퇴적물의 특성은 Table 2에 제시하였다. 퇴적물 내에서는 수체이동 현상이 미약하기 때문에 용존물질이 갖는 확산계수(Molecular Diffusion Coefficient)는 물질의 질량과 이온성에 따라 변화하며 온도가 크게 영향을 미친다. 온도에 따른 확산계수의 변화는 Hayduk 및 Laudie (1974)<sup>20</sup>와 Li 및 Gregory(1974)<sup>21</sup>에서 조사 보고되었으며, 온도 변화에 따른 확산계수의 변화를 Sweerts 등(1991b)<sup>22</sup>에서는 다음과 같은 식을 이용하여 보정하였다.

$$D_T = (0.0525T + 1.099) \times 0.864$$

여기에서  $D_T$ 는 온도 보정이 된 확산계수 [ $\text{cm}^2/\text{day}$ ]이다. 이 식은 물의 확산계수가 온도에 따라 변화하는 것을 표현한 Stokes-Einstein 관계식을 기초로 만들어졌다. 물 이외의 다른 물질에 관한 확산계수는 다음과 같이 분자량에 따라 변화하게 된다.

$$D_C = D_w \times \frac{\sqrt{MW_w}}{\sqrt{MW_C}}$$

여기에서  $D_C$ 는 다른 물질의 확산계수 [ $\text{cm}^2/\text{day}$ ],  $D_w$ 는 물의 확산계수 [ $\text{cm}^2/\text{day}$ ],  $MW_w$ 와  $MW_C$ 는 각각 물과 다른 물질의 분자량이다.

모델 적용에 사용된 반응계수(Kinetic Coefficients)들은 지금까지 보고된 퇴적물의 생물화학적 반응계수에 기초하여 실측한 자료에 모델 결과를 보정하는 과정에서 얻어졌다 (Table 3).  $\text{Mn}^{2+}$ 는 퇴적물에서 측정되지 않았으므로 Manganese에 대한 반응계수는 보정되지 않았다. 저층에서 확산된 메탄과 암모니아의 산화계수는  $0.1 \text{ day}^{-1}$ , Monod

**Table 2.** Conditions used in the model simulation

Area C loading rate [ $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ ]	70
Porosity	0.92
Tortuosity	1.2
Surface Concentration [ $\mu\text{mol}/\text{L}$ ]	
$\text{O}_2$	230
$\text{NO}_3^-$	25
$\text{NH}_4^+$	80
$\text{Fe}^{2+}$	0
$\text{SO}_4^{2-}$	135
$\text{HS}^-$	0
$\text{CH}_4$	0

\* Diffusion coefficient (at 25°C) is obtained from Li and Gregory (1974)

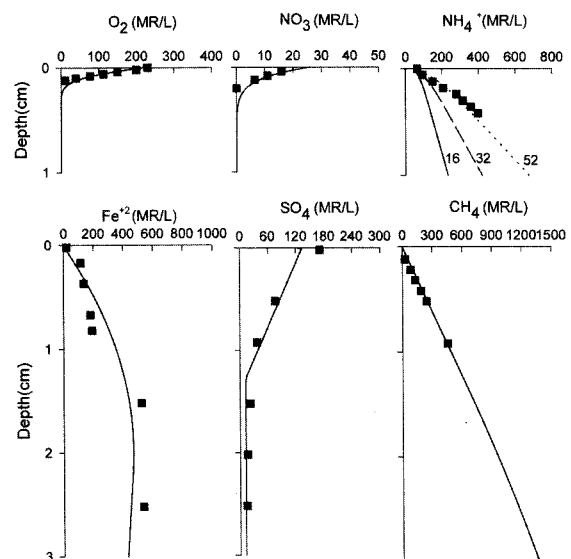
**Table 3.** Key biotic/abiotic reaction parameters used in the simulation at 20°C

	Parameter	Value
Maximum reaction rates [ $\text{day}^{-1}$ ]	Aerobic respiration	0.03
	Nitrate reduction	0.005
	Iron reduction	0.0001
	Sulfate reduction	0.04
	Methanogenesis	0.0004
Half-saturation constant [ $\text{mmol}/\text{L}$ ]	Aerobic respiration	20.0
	Nitrate reduction	20.0
	Iron reduction	200.0
	Sulfate reduction	20.0
First order reaction [ $\text{day}^{-1}$ ]	$\text{Mn}^{2+}$	0.01
	$\text{Fe}^{2+}$	0.01
	$\text{H}_2\text{S}$ (HS)	0.01

반포화 상수는 20°C에서 10 mmol/L로 비슷한 값을 가지는 것으로 보고되고 있다.<sup>19,23</sup> 확산 계수를 제외한 모든 모델 계수들은 식을 사용하여 온도보정을 하였다.

생물교란 현상은 퇴적물 표면에서 가장 왕성하게 일어나며 깊이에 따라 감소한다. 깊이에 따른 생물교란 계수의

감소는 Cai 등(1993)<sup>15</sup>에서  $D_B = D_{B0} \exp\left(-3\left(\frac{Z}{Z_B}\right)^2\right)$ 을 적용하여 매우 적절히 표현하였으며 여기서  $D_{B0}$ 는 퇴적물 표면에서의 생물교란 계수,  $Z_B$ 는 생물교란이 발생하는 퇴적물의 최대 깊이, 그리고  $Z$ 는 생물교란 계수를 구하고자 하는 퇴적물의 깊이이다. 본 퇴적물에서는 표면 교란계수는  $0.03 \text{ cm}^2/\text{day}$ 로 가정하였고 실측자료에 모델 결과를 보정을 통하여 얻어진  $Z_B$ 값을 이용하여 깊이에 따른 생물교란 계수 (Bioturbation Coefficient)를 산정 하였다. 또한 침전 고형물 이동속도는 Sweert 등(1991b)<sup>22</sup>이 측정된 수중 탄소 침전속도(Carbon Rain Rate)를 이용하여 산출하였다.



**Fig. 3.** Comparison between simulation results and field measurements.

모델 적용의 결과로써 산출된 전자 수용체와 환원물질의 수직적 분포형태는 Sweerts 등(1991a)<sup>19)</sup>의 관측값과 비교적 잘 부합하였다 (Fig. 3). 그러나 모델을 통하여 예측된  $\text{NH}_4^+$ 의 농도는 측정된 농도보다 훨씬 낮은 것이 관찰이 되었다. 이는 모델에서 유기물질을 표현할 때 Redfield의 식 $[(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4)]$ 을 사용하여 퇴적물에서의 높은 질소 함유율을 적절히 표현하지 못한 결과로 해석되어 질 수 있다. 이런 결점을 보완하기 위하여  $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{32}(\text{H}_3\text{PO}_4)$ 나  $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{52}(\text{H}_3\text{PO}_4)$ 와 같이 질소 함유율이 높은 유기물질을 사용한다면  $\text{NH}_4^+$ 의 농도 변화가 실측값에 훨씬 더 잘 부합하는 것을 알 수 있다 (Fig 3).

수체와 퇴적물이 만나는 면(SWI)에서는 유기물질을 산화하기 위하여 산소가 소비되고  $\text{NH}_4^+$ 가 생성이 되며, 생성된  $\text{NH}_4^+$ 는 다시 질산화 작용(Nitrification)에 의해서  $\text{NO}_3^-$ 로 산화된다. 생성된  $\text{NO}_3^-$ 는 혐기성 퇴적물로 확산되어져 질소 환원 세균(Denitrifier)에 의하여 환원된다.  $\text{NO}_3^-$ 가 이용되고 나면 manganese oxide가 망간 환원 세균(Manganese-reducing bacteria)에 의하여 유기물질을 분해하는데 사용되어지고 용존성  $\text{Mn}^{2+}$ 를 생성하게 된다. 이와 같은 과정에 의하여 iron oxide와 sulfate가 차례로 사용되어져  $\text{Fe}^{2+}$ 와  $\text{H}_2\text{S}(\text{HS}^-)$ 를 생성하게 된다. 유기물 분해과정에서 생성된  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{S}(\text{HS}^-)$ ,  $\text{CH}_4$  등은 공극수를 통하여 산소층으로 확산되어 전자수용체 (i.e. Nitrate, Manganese Oxides, Iron Oxides, Sulfate)로 산화되는 순환과정을 이루게 된다. 퇴적물에서 일어나는 이와 같은 생물화학적 변화과정은 미생물에 의한 유기물 분해과정에 의해 유발되므로 퇴적물로 유입되는 탄소 침전 속도에 영향을 받게 된다. 일반적으로 퇴적물로 유입되는 산소량은 일정하기 때문에 호기성 분해 과정에 의해 분해되는 유기물의 양은 탄소 침전 속도에 영향을 받지 않는다. 그러나 탄소 침전 속도가 증가하게 되면 혐기성 분해 과정을 촉진시키게 되어서 퇴적물에서 ammonia나 methane과 같은 환원물질의 발생량을 증가시키게 된다.

#### 4. 결론

본 연구에서 개발한 수치모델은 퇴적물에 함유된 유기물의 생물화학적 분해, 그에 따른 화학적인 반응, 그리고 수직적인 물질 이동과 확산과정을 포함함으로써 퇴적물에서 전자 수용체와 환원 물질의 변화를 예측할 수 있다. 사용되는 전자 수용체의 종류에 따라서 퇴적물은 다음과 같이 6개의 층으로 구분되어질 수 있다: (1) 호기성 분해(Aerobic Respiration), (2) 탈질(Denitrification), (3) 망간 환원(Manganese Reduction), (4) 철 환원(Iron Reduction), (5) 황 환원(Sulfate Reduction), (6) 메탄 환원(Methanogenesis). 이와 같은 6가지 반응에 의하여 유기물질이 분해되어지며, 여기에 관여하는 3개의 고형물질 (침전성 유기물질, manganese oxides, iron oxides)과 8개의 용존물질 (oxygen, nitrate, sulfate, ammonia, dissolved manganese, dissolved iron,

sulfide, methane)의 움직임을 모델을 통하여 재현할 수 있다.

퇴적물에 함유된 유기물질의 생물화학적 분해 속도를 표현하기 위하여 Monod 반응식을 사용하였고, 환원물질( $\text{NH}_3$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{HS}^-(\text{H}_2\text{S})$ ,  $\text{CH}_4$ )이 산소층에서 전자 수용체로 다시 산화 되는 속도를 표현하기 위하여 2차 반응식을 사용하였다. 또한 이 모델은  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ 와  $\text{H}_2\text{S}$ 가 공극수내 존재하는 phosphorus, calcium, 그리고 carbonate와 화학적 평형상태에 이르기까지 침전현상을 일으키는 현상도 고려하고 있으며,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , 그리고  $\text{CH}_4$ 가 공극수를 통하여 좀 더 산화된 층으로 이동하여 산화되어지게 되는 반응도 고려하고 있다. 이러한 특성을 가진 11개의 상호 연관적인 미분 방정식은 반복계산에 의해 안정된 수치해로 수렴(Convergence)을 하게 된다.

모델을 통해서 얻어진 전자 수용체와 환원물질의 수직적 분포 상태를 측정자료와 비교한 결과, 모델 계산치와 실측값이 비교적 잘 부합되는 것을 부여주었다. 그러나 암모니아의 경우 실측값이 모델값에 비해서 다소 높게 나타났고, 이는 본 모델에서 퇴적물에 함유된 유기물의 탄소와 질소비(106:16)가 다소 낮고 퇴적물 깊이에 관계없이 동일한 비를 적용하였기 때문으로 판단된다. 또한 본 모델에서는 적용 깊이내에서 동일한 공극율과 곡률도를 가정하였다. 장래 퇴적물 깊이에 따른 공극율과 유기물의 분자구성비 등을 고려한 모델 적용이 필요하리라 사료된다.

퇴적물이 상부수체의 수질 변화와 수생태계에 미치는 영향의 중요성에도 불구하고 지금까지 퇴적물 미세공간에 일어나는 생물화학적 물질 변화 측정방법과 정량적 모델 기법의 미흡으로 인하여 많은 연구가 이루어지지 못하였다. 본 논문에서 제시한 수치모델은 퇴적물에서 일어나는 물질 변화를 이해하고 장래 퇴적물에 미치는 주변 조건의 변화에 따른 함유된 미량오염 물질의 재용출 가능성과 독성변화 등을 예측하는데 유용하리라 판단된다.

#### 사 사

본 연구는 교육인적자원부 BK 21 신규사업 환경공학 분야 프로젝트 지표수 환경관리 시스템 연구의 연구지원으로 수행되었습니다. 연구 지원에 감사 드립니다.

#### 참고문헌

1. 황선출, 정성욱, 박원우, 김우성, 이봉헌, 박홍재, "낙동강 하류의 하상구조와 오염물질과의 상관관계 연구," 한국환경과학회지, 5(4), 481~494(1996).
2. 조영길, 김주용, "영산강 하상퇴적물의 중금속 함량," 한국환경과학회지, 7(3), 281~290(1998).
3. Na, Y. M. and Park, S. S., "Retardation of Phosphate Release from Freshwater Benthic Sediments by Application of Ocher Pellets with Calcium Nitrate," *J. Environ. Sci. Health*, part A, 39(6), 1617~1629(2004).

4. Hatcher, K. J., "Introduction to Sediment Oxygen Demand Modeling. Sediment Oxygen Demand: Process, Modeling, and Measurement," Inst. of Natural Resources, Univ. of Georgia, Athens, 113~138(1986).
5. Adams, W. J., Kimerle, R. A., and Barnett Jr., J. W., "Sediment Quality and Aquatic Life Assessment," *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1864~1875(1992).
6. Burton Jr., G. A. and Scott, K. J., "Sediment Toxicity Evaluations: Their Niche in Ecological Assessments," *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 2068~2075(1992).
7. 박석순, "퇴적물 초기 속성작용과 미량 오염물질의 거동," *대한환경공학회지*, **17**(9), 825~834(1995).
8. Berner, R. A., "Early Diagenesis: a Theoretical Approach," Princeton University Press, Princeton, NJ, 241(1980).
9. Park, S. S. and Jaffe, P. R., "A numerical model to estimate sediment oxygen levels and demand," *J. Environ. Qual.*, **28**, 1219~1226(1999).
10. Forstner, U., Ahlf, W., Calmano, W., Kersten, M., and Salomons, W., "Mobility of Heavy Metals in Dredged Harbour Sediments, in: *Sediments and Water Interactions* (P.G. Sly, ed.)," Springer-Verlag, New York, NY, 371~380(1986).
11. 오강호, 고영구, 기주용, 김혜경, "화순천의 퇴적환경 및 퇴적물과 하천수의 지구화학적 특성," *한국환경과학회지*, **11**(9), 881~895(2002).
12. Wang, S. and Park, S. S., "Modeling the Fate and Transport of Arsenic in Wetland Sediments," *Korean J. Limnol.*, **36**(4), 434~446(2003).
13. 이미경, 배우근, 엄인권, 정희수, "영일만 해역 표층퇴적물의 금속 분포 특성," *대한환경공학회지*, **26**(5), 543~551(2004).
14. Rabouille, C. and Gaillard, J. F., "A Coupled Model Representing the Deep-Sea Organic Carbon Mineralization and Oxygen Consumption in Surficial Sediments," *J. Geophys. Res.*, **96**, 2761~2776(1991).
15. Cai, W. J., Reimers, C. E., and Shaw, T., "Microelectrode Studies of Organic Carbon Degradation and Calcite Dissolution at a California Continental Rise Site," *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 497~511(1994).
16. Stumm, W. and Morgan, J. J., *Aquatic Chemistry*. 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, NY(1981).
17. Park, S. S. and Jaffe, P. R., "Development of a Sediment Redox Potential Model for the Assessment of Postdepositional Metal Mobility," *Ecol. Model.*, **91**, 169~181(1996).
18. Carnahan, B., Luther, H. A., and Wikes, J. O., *Applied Numerical Methods*, John Wiley & Sons, Inc., New York, NY(1969).
19. Sweerts, J. R. A., Bar-Gillissen, M. J., Cornelese, A. A., and Cappenberg, T. E., "Oxygen-Consuming Processes at the Profundal and Littoral Sediment-Water Interface of a Small Meso-Eutrophic Lake (Lake Vechten, the Netherlands)," *Limnol. Oceanogr.*, **36**, 1124~1133(1991a).
20. Hayduk, W. and Laudie, H., "Prediction of Diffusion Coefficients for Nonelectrolytes in Dilute Aqueous Solutions," *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **20**, 611~615(1974).
21. Li, Y. H. and Gregory, S., "Diffusion of Ions in Seawater and in Deep-Sea Sediments," *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38**, 703~714(1974).
22. Sweerts, J. R. A., Kelly, C. A., Rudd, J. W. M., and Cappenberg, T. E., "Similarity of Whole-Sediment Molecular Diffusion Coefficients in Freshwater Sediments of Low and High Porosity," *Limnol. Oceanogr.*, **36**, 335~342(1991b).
23. Blackburn, T. H. and Blackburn, N. D., "Rates of Microbial Processes in Sediments" *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.*, **344**, 49~58(1993).