



## 서낙동강 퇴적물 내 황화물의 분포 및 생성 특성

### Characteristics of Sulfides Distribution and Formation in the Sediments of Seonakdong River

박성열<sup>1</sup> · 황경엽<sup>1</sup> · 이남주<sup>2</sup> · 윤영삼<sup>3</sup> · 이상호<sup>4</sup> · 김일규<sup>5</sup> · 류권규<sup>6</sup> · 황인성<sup>1\*</sup>

Seong-Yeol Park<sup>1</sup> · Kyung-Yup Hwang<sup>1</sup> · Nam Joo Lee<sup>2</sup> · Young-Sam Yoon<sup>3</sup> · Sang-Ho Lee<sup>4</sup>  
Il-Kyu Kim<sup>5</sup> · Kwon Kyu Yu<sup>6</sup> · Inseong Hwang<sup>1</sup>

1 부산대학교 사회환경시스템공학부, 2 경성대학교 토목공학과, 3낙동강물환경연구소  
4 부경대학교 건설공학부, 5 부경대학교 환경공학과, 6 동의대학교 토목공학과

(2009년 3월13일 접수, 2009년 10월6일 수정, 2009년 10월10일 수정, 2009년 12월14일 채택)

#### Abstract

The sediment samples were collected from Seonakdong River and were analyzed for sulfide species such Acid Volatile Sulfide(AVS) and Elemental Sulfur(ES) and Chromium Reducible Sulfide(CRS). Then characteristics of the formation of sulfide species were investigated for six selected samples. Finally the relationship between environmental factors and sulfate reducing rate(SRR) was investigated using two selected samples. Concentrations of AVS and CRS were relatively high, which suggests that organics input to the sediments has been continued until recently and that potential of heavy metals leaching from the sediments is low. SRR in the sediments was closely related to fraction of fine particles(silt+clay) and also to dissolved organic carbon content of the sediment(DOCsed). The dependences of environmental factors such as organic content, temperature, sulfate concentration on the SRR was relatively strong in the selected experiments conducted with the samples from Noksan gate and Daejeo gate samples. The environmental factor dependencies were stronger in the Noksan gate samples than in the Daejeo gate samples, which is probably due to higher surface area of the Noksan gate sediments.

**Key words** : Seonakdong river, sediment, sulfides, sulfate reducing bacteria, sulfate reduction rate

**주제어** : 서낙동강, 퇴적물, 황화물, 황산염 환원균, 황산염 환원율

#### 1. 서론

서낙동강은 농업용수 공급 및 홍수시 유수지 역할을 목적으로 상류와 하류에 위치한 대저수문과 녹산수문에 의해 수량이 조절되는 대표적인 호소형 하천이다. 그 결과 수괴는 1년 중 대부분의 기간 동안 정체되어 있어 자정능력이 점점 약해지고 있는 실정이다(이남주 등, 2007). 서낙동강 퇴적물은 이러한 원인으로 인해 타 하천보다 상대적으로 높은

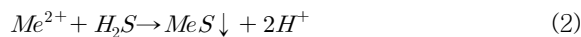
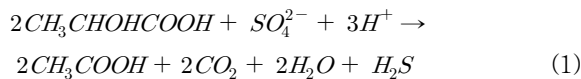
오염도를 보이고 있으며, 환경적 조건에 따라 용출될 수도 있기 때문에 수질 저하의 주요 원인이 되기도 한다.

오염물질 중 중금속은 미량으로도 큰 위해성을 초래할 수 있으며, 그에 따른 피해가 크기 때문에 관심의 대상이 되어 왔다. 이러한 중금속은 수계 내에서 입자상 물질, 탄산염(carbonate), 철-망간 산화물(hydrous Fe-Mn oxides), 유기물(organic), 황화물(sulfides)과 흡착 및 결합하기 때문에 여러 가지 형태로 퇴적물에 축적된다(Whiteley et al.,

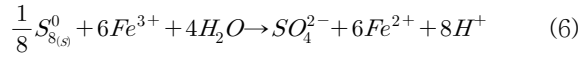
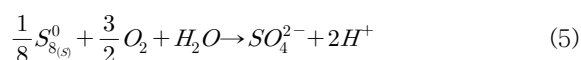
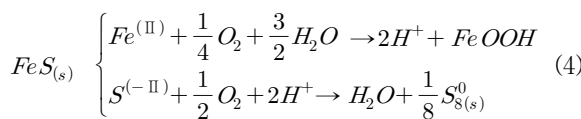
\* Corresponding author Tel:+82-51-510-3523, Fax:+82-51-514-9574, E-mail: ihwang@pusan.ac.kr(Hwang, I.S.)

2003). 그러나 대부분의 퇴적물은 과량의 유기물을 포함하고 있기 때문에 분해되면서 산소를 소모하여 혐기성 상태로 존재할 가능성이 높다. 혐기성 상태하에서는 SRB(Sulfate Reducing Bacteria)가 우점종이며 아래 식 (1)과 같은 반응(Menert et al., 2004)에 의해 최종적으로 황화물이 생성된다. 황화물은 중금속과의 결합력이 높기 때문에 식 (2)와 같이 중금속을 MeS 형태로 침전시켜 용해도를 낮추는데 기여한다(Stein et al, 2007).

황화물 중 특히 중금속과 쉽게 결합할 수 있는 AVS(Acid Volatile Sulfide)는 1N HCl로 추출하여 정량할 수 있으며, AVS 농도가 높게 나타날 경우 비교적 최근에 유기물에 의한 오염이 있었다는 것을 간접적으로 파악해 볼 수 있다. 그리고 퇴적물내 존재하는 MeS와 같은 황화중금속이 안정된 상태로 오랜 기간 동안 존재한다면 식 (3)과 같이 상당히 안정한 형태인 MeS<sub>2</sub>로 변화하기 때문에 중금속의 용출가능성은 더욱 낮아지게 된다(Macdonald et al., 2004). MeS<sub>2</sub>와 같은 형태로 존재하는 황화물은 CRS(Chromium Reducible Sulfide) 분석을 통하여 정량할 수 있으며, 퇴적물의 안정화 정도를 간접적으로 파악할 수 있는 척도가 될 수 있다.



일반적으로 MeS와 같은 형태의 황화중금속은 혐기성 상태하에서는 상당히 안정하나 환경적 변화에 의해 산소와 접하게 될 경우 아래 식 (4)와 같이 결합이 파괴되면서 퇴적물로부터 중금속이 용출될 가능성이 높아지게 된다(Peng et al., 2004). AVS가 산화될 경우 ES(Elemental Sulfur)가 생성되며, 지속적으로 산소와 접할 경우 퇴적물에서 풍부한 Fe<sup>3+</sup>과 연속적으로 반응하여 식 (5), 식 (6)과 같이 pH를 감소시키는 반응으로 인해 중금속의 용출 가능성은 더욱 높아지게 된다. 결과적으로 퇴적물에서 ES는 중금속 용출 가능성을 판단할 수 있는 주요 인자가 될 수 있다.



본 연구에서는 우선적으로 서낙동강 퇴적물내 존재하는 ES, AVS, CRS 분석을 통하여 황화물의 분포 특성을 파악하였다. 그리고 주요 6지점을 선정하여 중금속과 결합력이 높은 황화물인 AVS의 생성 특성을 실패적물 및 하천수를 이용하여 환경영향인자인 유기물 농도(DOC<sub>sed</sub>, COD<sub>sed</sub>), 퇴적물 입도, 표층수의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도와의 상관성을 파악하였다. 또한 인공하천수를 이용하여 유기물 농도, 온도, pH, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도를 변화시켜, 환경변화에 따른 AVS 생성 특성을 보다 면밀히 고찰하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

#### 2.1.1. 퇴적물 및 하천 시료 채취

퇴적물 시료채취는 오염의 개연성이 높으리라 사료되는 지점과 주요 지류가 합류되는 지점을 고려하여 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 12개 지점을 선정하여 Van Veen grabber를 이용하여 실시하였다. 표층(약 0~10 cm) 시료를 채취하였으며, 현장에서 공기와의 접촉이 없도록 윗 공간을 최소화하여 밀봉하였다. 하천 시료는 서낙동강을 대표할 수 있는 지점으로 본류 중앙에 위치한 김해교 지점에서 채취하였다. 모든 시료는 아이스박스에 냉장 보관하여 실험실로 이동하였으며, 변질될 가능성이 높은 항목은 곧 바로 실험에 임하였다. 하천 시료는 실험실에서 대표적인 양이온과 음이온인 K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> 등을 분석하여 인공하천수를 제조하는데 참고 자료로 활용하였다.

#### 2.1.2. SRB(Sulfate Reducing Bacteria)

실험에 사용한 SRB의 배양은 토양 미생물 실험법의 SRB 배지와 부산시 하수처리장에서 채취한 하수슬러지를 이용하였다. 배지의 구성성분은 Table 1에 나타내었고 조제한

Table 1. Composition of SRB medium

Ingredients	Concentration(g/L)
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.50
NH <sub>4</sub> Cl	1.0
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.5
CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.060
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0.060
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NaO <sub>3</sub>	6.0
Yeast extract	1.0
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0.0040
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Na <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.30



Fig. 1. Sampling points in Seonakdong River.

배지는 121℃에서 15분간 가압멸균하고 pH 7.2~7.4로 조절한 후 N<sub>2</sub> gas로 주입하여 사용하였으며, SRB는 25℃의 압소에서 주기적으로 계대배양 하였다(유경균 등, 2006).

### 2.1.3. 인공 하천수(Synthetic Surface Water)

서낙동강 원수의 장기간 보관에 따른 시료 변질 등의 문제 점을 보완하고, 실험의 재현성을 높이기 위해 서낙동강에서 채취한 원수를 분석한 후 비슷한 조건의 인공 하천수를 제조 하였다. 인공하천수의 구성성분은 아래의 Table 2와 같다.

## 2.2. 실험방법

### 2.2.1. AVS 생성 실험

서낙동강에서 주요 6지점을 선정하여 SRB의 생장에 따라 황산염을 환원시켜 중금속의 용해도를 낮추는데 중요한 역할을 하는 AVS의 생성 특성을 파악하기 위한 실험을 하였다. 40 mL amber vial에 퇴적물 3 g과 SRB 1 mL를 주입한 후 서낙동강 원수를 빈 공간이 존재하지 않게 채운 후 밀봉하였다(S/L : 1/10). 대조군은 위와 동일한 조건으로 SRB를 주입하지 않고 실험을 수행하였다. 모든 시료는 pH 7.2~7.4를 유지하며 12일 동안 상온 25℃에서 배양시켰고 시료 채취 간격은 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12일로 하였으며 중복 시료를 이용하여 분석하였다.

Table 2. Composition of synthetic surface water

Components	Concentration(mg/L)
Na <sup>+</sup>	41.6
Ca <sup>2+</sup>	70.4
Mg <sup>2+</sup>	9.60
K <sup>+</sup>	6.74
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	40.0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	72.0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	41.6
Cl <sup>-</sup>	46.7
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (Organic matter)	20.0

2.2.2. 환경영향인자 변화에 따른 AVS 생성 특성 고찰  
퇴적물 내 존재하는 AVS는 집중호우, 태풍 등과 같은 물리적인 영향에 의해 산소와 접촉하게 될 경우 산화될 수 있으며, 결과적으로 AVS와 결합하고 있던 중금속이 용출될 가능성이 높아지게 된다. 장기적으로 퇴적물 내 중금속의 안정화 정도를 파악하기 위해서는 AVS가 산화되고 난 후 재생성되는 특성을 파악할 필요가 있다. AVS 생성 시 영향을 미칠 수 있는 환경영향인자로는 온도, pH, 퇴적물의 유기물 농도, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도를 선정하였다. 연구지역은 서낙동강의 상류와 하류를 대표하는 2지점인 대저수문 지점과 녹산수문 지점으

로서 이 지역에 대해서 환경 변화에 따른 AVS 생성 특성을 파악하고자 하였다. 온도는 water bath와 incubator를 이용하여 조절하였고 유기물로는 glucose를 이용하였으며, 실험 전 퇴적물과 교반한 후 사용하였다. pH는  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  등의 buffer 용액으로 조절하였다.  $\text{SO}_4^{2-}$  농도는  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 와  $\text{MgSO}_4$ 를 이용하여 조절하였다. 해당 실험은 제조한 인공 하천수(synthetic surface water)를 이용하였다.

### 2.3. 분석방법

#### 2.3.1. ES(Elemental Sulfur)

퇴적물 내 존재하는 ES, AVS, CRS 분석을 위해 아래 Fig. 2와 같은 장치를 이용하여 연속적으로 추출하였다. ES 추출을 위해 dichloromethane 40 mL를 round bottle flask에 넣고 10분간  $\text{N}_2$  gas를  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ 의 유량으로 주입한 후, 습시료 3 g를 2×2-in parafilm(American National Can, Greenwich)으로 산소의 차단을 막으면서 round bottle flask에 주입한 후  $\text{N}_2$  gas를  $40 \text{ cm}^3/\text{min}$  유량으로 주입하며 교반시켰다. 추출된 ES는 0.5 N NaOH용액 40 mL가 들어있는 각 trap에 MDR(mixed 앤 Mmine reagent) 용액 5 mL를 주입하고 50 mL volumetric flask에 옮긴 후 포선까지 증류수로 채우고 분광광도계(spectrophotometer)를 이용하여 670nm에서 흡광도를 분석하였다. 잔존 시료는 AVS 분석을 위해 사용되었다(Bruchert and Pratt, 1996).

#### 2.3.2. AVS(Acid Volatile Sulfide)

ES 분석 후 잔존 시료에 100 mL의 탈이온수(deionized water)를 round bottle flask에 넣고 6 N HCl을 20 mL 주입 후, flask septum을 통해 30분 정도  $\text{N}_2$  gas( $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ )를 주입함과 동시에 교반하면서 추출하였다. 추출 후 trap에 포획된 AVS는 ES 분석법과 동일한 방법을 이용하여 분석하였으며, 잔존 시료는 CRS 분석을 위해 사용되었다(Allen et al., 1993).

#### 2.3.3. CRS(Chromium Reducible Sulfide)

AVS 분석 후 잔존 시료에 6 N HCl 용액 20 mL와 1 M  $\text{Cr}^{2+}$  용액(in 1 N HCl) 40mL를 주입하여  $\text{N}_2$  gas  $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ 의 유량으로 30분간 주입함과 동시에 교반하면서 추출하였고 ES 분석법과 동일한 방법을 이용하여 분석하였다(Jorgensen, 1977).

#### 2.3.4. 퇴적물의 용존 유기탄소(DOC)

퇴적물 내에 존재하는 DOC 분석을 위해 습시료 100 g을 2000 mL 용량의 비커에 넣고 탈이온수(deionized water) 1000 mL를 채운 후 magnetic stirrer를 이용하여 450 rpm으로 교반시켰다. 2시간 간격으로 시료를 채취하여 0.45  $\mu\text{m}$  GF/C 여과지로 여과한 여액을 TOC 분석기를 이용하여 분석하였다(Koelmans et al., 2003; Aguilar et al., 2005). DOC 분석의 신뢰성을 확보하기 위해 분석은 3회 반복 수행하였으며, 결과치를 평균한 값을 최종 측정값으로 선정하였다.

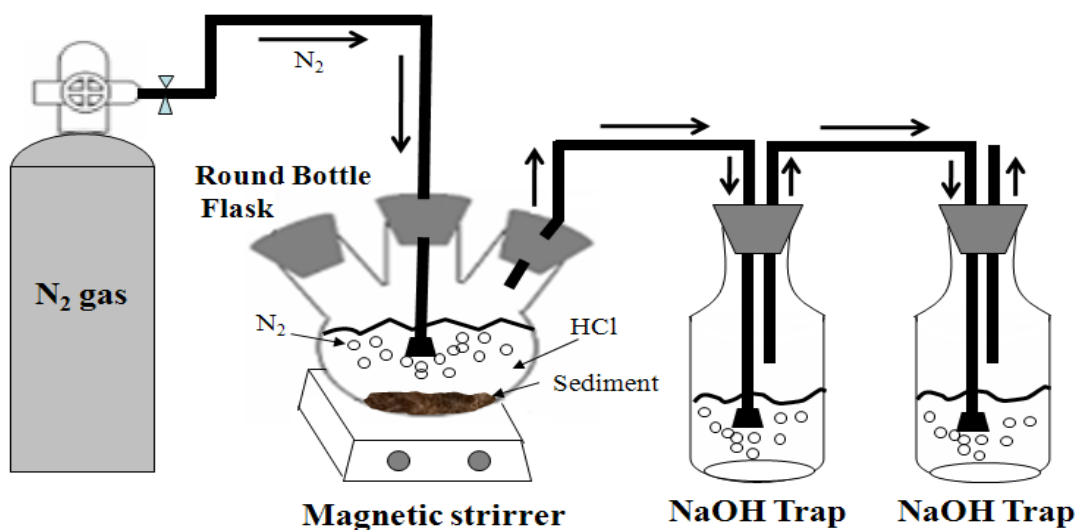


Fig. 2. Apparatus for Sulfur determination.

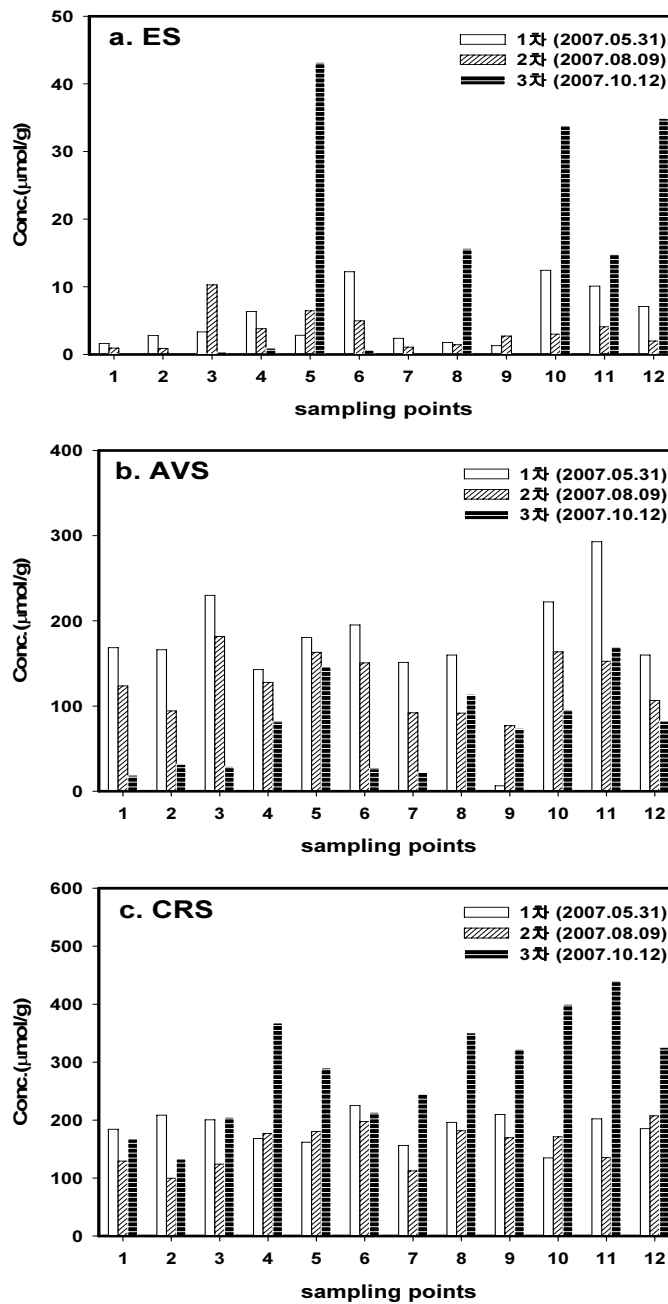
### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 서낙동강 퇴적물내 황화물 분포 특성

##### 3.1.1. ES(Elemental Sulfur) 농도 분포

서낙동강의 ES 농도 분석결과는 아래 Fig. 3의 a에 나타내

었다. Fig. 3의 b에 나타난 AVS 농도에 비해 전반적으로 낮은 농도를 보였으며, 3차 시료 중 신어천 합류(5), 조만강(8), 둔치도 출구(10), 녹산수문(11), 신어천(12) 지점에서 1차, 2차 시료에 비해 상대적으로 높게 나타났다. 이러한 현상은 3차 시료 채취 전 105.5 mm의 비교적 많은 양의 강우



1:대저수문, 2:에안천 합류, 3:주중천 합류, 4:김해교, 5:신어천 합류, 6:강동교,  
7:둔치도 입구, 8:조만강, 9:조만강 합류, 10: 둔치도 출구, 11:녹산수문, 12:신어천

Fig. 3. Sulfur species(ES, AVS, CRS) concentrations in the sediments of Seonakdong River.

로 인해 퇴적물내 AVS가 일부 산화되어 생성된 것에 기인한 것으로 판단된다. 그리고 상류보다 하류에서 이러한 현상이 두드러지게 나타난 원인은 강우시 하류에 위치한 녹산수문만 유입유량을 배출하기 위해 수문을 개방하기 때문에 해당 지점 주변의 유속이 일시적으로 증가하여 퇴적물이 물리적 영향을 받은 때문일 가능성이 높으며, 그 결과 AVS가 일부 산화되어 ES가 생성되었을 가능성이 높기 때문이다. ES가 상대적으로 높게 검출된 지점은 AVS의 산화에 의해 중금속의 용출가능성이 높은 지점으로 판단할 수 있다.

### 3.1.2. AVS(Acid Volatile Sulfide) 농도 분포

서낙동강 퇴적물내 AVS 분석결과는 Fig. 3의 b와 같다. 황 등(2007)이 보고한 낙동강 퇴적물내 AVS 농도와 비교해 볼 경우 서낙동강 대부분의 지점에서 낙동강에서 높은 농도를 보였던 성서천, 달서천 지점과 비슷하거나 다소 높은 농도를 보였으며, 특히 녹산수문(11) 지점이 높은 농도를 보인 것으로 나타났다. 그리고 국외 보고된 호소나 하천 퇴적물내 존재하는 AVS 농도(Prica et al, 2008; Fang et al, 2005)와 비교해 보았을 경우에도 2~5배 정도 높은 농도를 보였다.

상류에서 하류로 갈수록 또는 지천들이 합류하는 지점에서 상대적으로 높은 농도를 보였다. 이것은 서낙동강으로 유입되는 주요 분뇨처리장, 하수처리장, 안동지내 공단 등과 같은 점오염원과 농업 및 축산활동에 의한 비점오염원들이 대부분 신어천, 예안천, 주중천, 조만강, 맥도강 등과 같은 지천에 분포하고 있기 때문에 이러한 지천으로부터 유기물이 유입되어 발생한 현상으로 추정된다. 결과적으로 퇴적물내 AVS의 농도가 높다는 것은 비교적 최근에 유기물의 유입이 있었으며, 중금속이 고농도로 존재할 경우 많은 양의 중금속과도 결합하고 있을 가능성이 높으므로 물리적인 영향이 발생한다면 중금속이 용출될 가능성이 높다고도 볼 수 있다.

AVS 생성 특성에 따른 계절적 영향을 파악하기 위해 봄, 여름, 가을에 걸쳐 시료를 채취하여 실험하였다. 대부분의 지점에서 AVS 농도 변화가 가을(1차~3차)로 갈수록 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 상대적으로 강우가 빈번한 계절적 영향에 의해 혐기성 상태로 존재하는 퇴적물이 물리적 영향에 의해 산화될 가능성이 있으며, 실제 2차, 3차 시료 채취 전 각각 57.9 mm와 105.5 mm의 강우가 발생한 것으로 확인되었다. 결과적으로 서낙동강은 대부분의 지점이 수심 3m 이내 이므로 강우와 같은 물리적인 영향에 의해 퇴적물은 쉽게 영향을 받을 수 있으며, AVS 역시 영향을 받을 가능성이 높은 것으로 판단된다.

### 3.1.3. CRS(Chromium Reducible Sulfide) 농도 분포

서낙동강 퇴적물내 존재하는 CRS 분석결과는 아래 Fig. 3의 c와 같다. 각 지점별 농도는 서로 비슷한 분포를 보였으며, 대부분의 지점이 AVS 농도 보다는 높은 농도를 보였다. 이처럼 CRS의 농도가 높은 원인은 AVS가 생성된 후 비교적 오랜 기간 동안 퇴적물이 안정화 되었을 가능성이 높기 때문이다. AVS와 CRS의 결과를 비교해 볼 경우 서낙동강은 비교적 최근까지도 지속적인 유기물 유입이 있었다는 것을 간접적으로 파악해 볼 수 있다. 그리고 CRS의 계절적 변화는 AVS 변화에 비하면 미미한 수준이며, 계절적 영향은 크게 받지 않는 것으로 나타났다.

## 3.2. 서낙동강 주요 지점별 AVS 생성 특성

### 3.2.1. 시간에 따른 AVS 생성

퇴적물내 AVS를 조사한 결과 상대적으로 높은 농도를 보인 대저수문, 주중천 합류, 김해교, 강동교, 둔치도 입구, 녹산수문 지점을 대상으로 시간에 따른 AVS 생성 특성을 고찰하였다. 6지점에서 AVS는 초기에 비교적 빠른 생성속도를 보이다 점차 둔화되는 경향을 보였는데 AVS 총 생성량은 60.6~61.8  $\mu\text{mol/g}$ 으로 나타났다. 대표지점인 녹산수

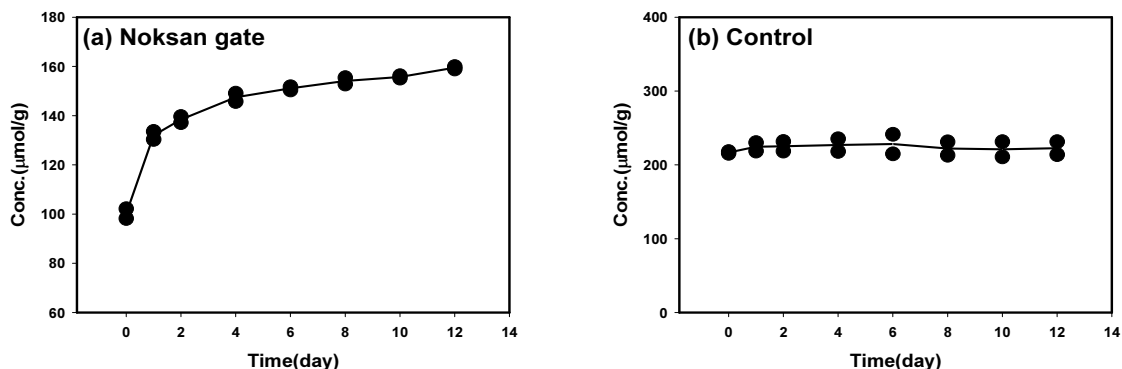


Fig. 4. Characteristics of AVS formation of in the sediment samples from Seonakdong River.

문지점 시료의 AVS 생성특성은 아래 Fig. 4의 (a)에서 볼 수 있다. 대조군으로는 SRB를 주입하지 않은 녹산수문 시료를 사용하였으며 아래 Fig. 4의 (b)에 나타난 바와 같이 실험기간동안 AVS의 생성이 거의 나타나지 않았다.

### 3.2.2. 현장시료와 배양시료의 AVS 생성량 비교

지점별로 배양한 시료의 SRR(Sulfate Reducing Rate) 값, 지점별 AVS 생성량, 현장 시료에서의 AVS 농도를 비교하여 Fig. 5와 같이 나타내었다. SRR 값은 초기 AVS 생성량이 선형으로 증가하는 구간을 결정하여 기울기를 계산하여

구하였다. 세 항목을 분석한 결과 지점별 경향은 서로 비슷한 것으로 나타났으며, 이러한 결과는 실험실에서 SRB를 주입한 배양시료를 이용한 실험이 현장의 AVS 생성조건을 비교적 잘 반영하고 있음을 의미한다.

### 3.2.3. SRR과 환경영향인자와의 상관성

SRB에 의한 SRR의 조절요인으로는 유기물 농도, 온도, pH,  $SO_4^{2-}$  농도, 퇴적물 입경 등이 있으며, 이러한 인자 중 유기물 농도(DOC<sub>sed</sub>, COD<sub>sed</sub>), 퇴적물의 입경, 표층수의  $SO_4^{2-}$  농도와의 상관관계에 대한 해석을 보편적으로 많이

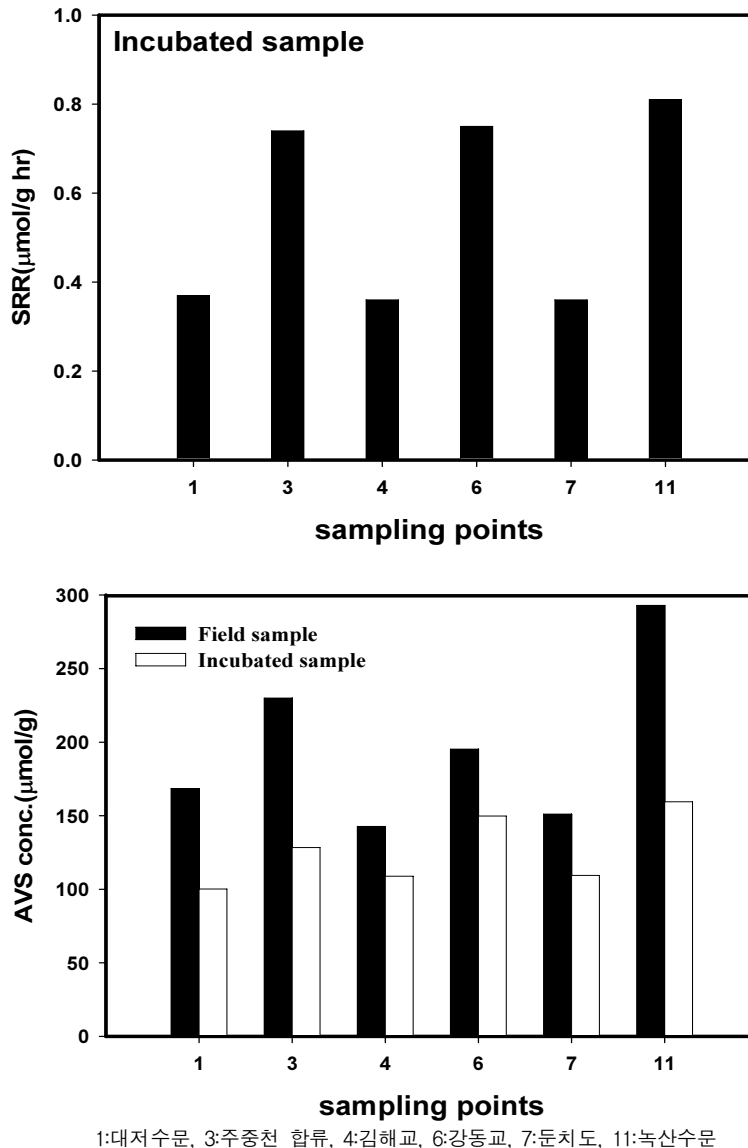


Fig. 5. AVS formation characteristics in the incubated samples and in the field samples.

사용하고 있는 선형 회귀 방법을 이용하여 아래 Fig. 6을 통해 알아보았다(Vichkovitten and Holmer, 2005).

SRR과 퇴적물 입경과의 상관관계를 검토한 결과 점토와의 상관관계는 낮았으나 세립질(실트+점토)과는 타 환경영향 인자에 비해 높게 나타났다( $R^2=0.85$ ). 이는 SRB 또는 유기물이 점토보다는 실트에 많이 분포할 수도 있음을 보여준다. 퇴적물내 유기물 중  $DOC_{sed}$ 와  $COD_{sed}$ 의 상관관계는  $R^2$  값이 각각 0.73과 0.44로 나타나 SRB의 생이용성(bioavailable)이 높은  $DOC_{sed}$ 와의 상관관계가 높은 것으로

나타났다. 그리고 SRB의 최종 전자수용체 역할을 하는 표층수의  $SO_4^{2-}$  농도와의 상관관계는 낮게 나타났다( $R^2=0.24$ ). 이는 시료내  $DOC$  mg/ $SO_4^{2-}$  mg의 비율이 SRB의 성장에 필요한 의한 이론적  $DOC/SO_4^{2-}$  비율인 0.25보다 현저하게 낮은 값인 0.04-0.07의 범위를 가져  $SO_4^{2-}$ 이 제한요소로 작용하지 않았음을 보여준다. 결과적으로 환경영향인자 중 퇴적물내 유기물의 농도가 AVS 생성에 상대적으로 큰 비중을 차지하고 있는 것으로 나타났다.

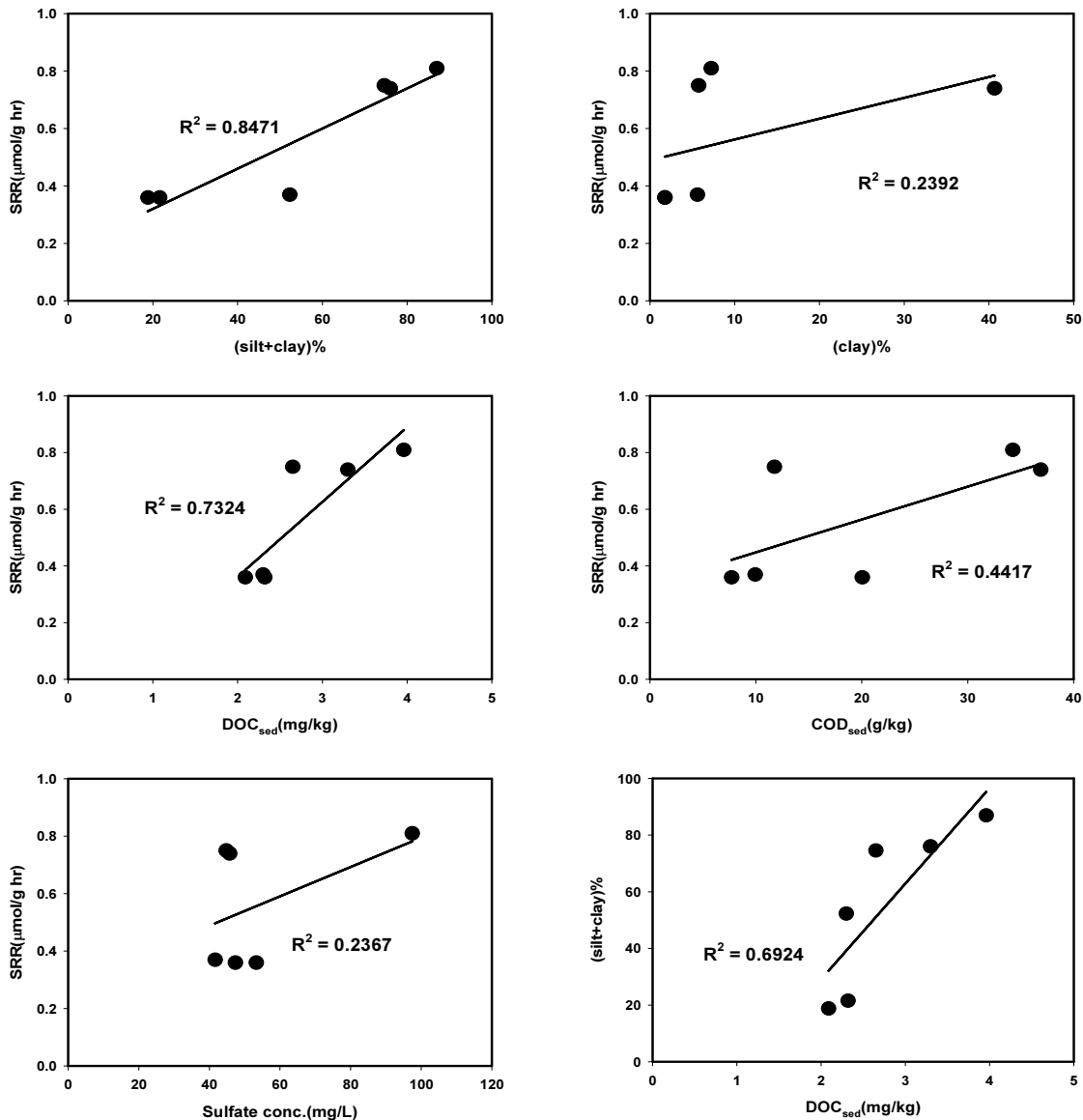


Fig. 6. Correlation between environmental factors(grain size distribution,  $DOC_{sed}$ ,  $COD_{sed}$ ,  $SO_4^{2-}$ ) and SRR(sulfate reduction rate) in the tests with the six selected field samples.



3.3. 환경영향인자의 변화에 따른 AVS 생성 특성  
환경영향인자의 변화에 따른 AVS 생성 특성을 고찰하기 위해 서낙동강의 주요 6지점 중 SRR 값이 가장 높은 녹산수문 지점과 SRR 값이 가장 낮은 대저수문 지점을 선정하여 실험을 수행하였다. 이 두 지점은 서낙동강의 상류와 하류를 대표하는 지점이며, 입도 분포 또한 상이한 특성을 가지고 있다. 해당 실험은 제조한 인공 하천수(synthetic surface water)를 이용하였다.

3.3.1. 유기물 농도의 영향

서낙동강 퇴적물내 DOC 농도 분석 결과 2~4 mg/kg의 농도 분포를 보였으며, 유기물과 SRR과의 상관성을 파악하기 위해 유기물 농도는 20~100 mg/kg으로 실험을 수행하였다. 실험결과 두 지점 모두 유기물의 농도가 증가함에 따라 SRR 값이 증가하는 것으로 나타났다. 이는 유기물의 공급 여부가 혐기성 퇴적물에서의 황산염 환원 반응을 비롯한 대부분의 혐기성의 반응들의 주된 조절요인으로 작용한다는 연구 보고와(김석구 외, 2000) 일치하는 결과이다. SRR 값의 유기물의 의존성은 녹산수문 지점이 대저수문 지점에 비해 2배 정도 높음을 Table 3을 통해 알 수 있다. 녹산수문 지점이 대저수문 지점에 비해 세립질(실트+점토) 함량이 많고 표면적이 넓기 때문에 상대적으로 유기물 저장능력이 우수하여 SRR 값이 높게 나타난 것으로 판단된다.

3.3.2. 온도의 영향

온도가 15~30℃로 증가함에 따라 두 지점의 SRR 값도 증가하였으며, 대저수문 보다 녹산수문 지점에서 상대적으로 높은 증가율을 보였다. 온도와 SRR과의 상관관계를 Table 3을 통해 알아본 결과 두 지점 모두 R<sup>2</sup> 값이 0.9 이상을 보여 높은 상관관계가 있음을 확인할 수 있었다. 그리고 E<sub>a</sub>(activation energy)를 이용하여 반응속도에 미치는 온도의 영향을 알아본 결과 대저수문의 E<sub>a</sub> 값은 2.7 kcal/mol 이었으며, 녹산수문은 3.3 kcal/mol이었다. 즉 녹산수문 지

점의 퇴적물이 온도에 더 민감하게 반응하여 상대적으로 높은 SRR 값을 보이는 것으로 나타났다. 국외 자료에 의하면 호소 및 폐광산 지역의 E<sub>a</sub> 값은 일반적으로 17~23 kcal/mol 범위 내에 존재한다(Canfield et al, 2006; Parkes et al, 2007). 이러한 값은 대저수문과 녹산수문의 값에 비해 5배 이상 높기 때문에 서낙동강의 SRR 값은 온도에 의한 영향이 국외의 호소보다는 상대적으로 낮은 지역으로 평가되었다.

3.3.3. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도의 영향

용존 유기물과 함께 미생물의 활성을 결정하는 주된 요인 중 하나는 전자 수용체의 공급여부이다. 본 연구에서도 황산염 환원균의 전자수용체인 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도가 증가함에 따라 두 지점 모두 SRR 값이 증가하는 것으로 나타났다. 또한 위의 3.2.3에서는 DOC mg/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> mg의 화학양론적 비율이 이론적 DOC 요구량인 0.25에 미치지 못하는 0.04~0.07로 SRB의 활동에 필요한 충분한 유기물이 공급되지 않아 SRR 값과 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도와의 상관관계가 낮게 나타났다. Table 3의 결과에서는 대저수문과 녹산수문의 R<sup>2</sup> 값이 각각 0.71 과 0.91로 비교적 높은 상관성을 보이는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 또 다른 환경영향인자인 유기물이 충분히 공급되었을 경우 나타났으므로 퇴적물내 유기물이 과량으로 존재할 경우 SRR과 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 상관관계도 높게 나타날 수 있는 것으로 판단되었다. 그리고 SRR 값에 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도가 미치는 영향은 녹산수문 지점이 대저수문 지점에 비해 2배 정도 높게 평가되었다. 이러한 결과의 원인은 녹산수문 지점이 상대적으로 세립질의 함량이 높은 것에 기인하는 것으로 사료된다.

3.3.4 pH의 영향

pH의 영향을 살펴보면 SRB가 활동할 수 있는 적정 pH인 6~8 사이의 중성영역에서 활성화 되는 것을 알 수 있다. SRB는 일반적으로 중성 환경을 좋아하며, 생장에 필요한

Table 3. Correlation between environmental factors and SRR(sulfate reduction rate) in the tests with Daejeo gate and Noksan gate samples.

Factors	Daejeo gate		Noksan gate	
	R <sub>2</sub>	slope	R <sub>2</sub>	slope
Organic matter conc.(mg/kg)	0.9749	0.0029	0.9461	0.0062
Temperature	0.9119	0.0065	0.9231	0.0080
Sulfate conc.(mg/L)	0.7091	0.0004	0.9082	0.0009

적정 pH 범위가 7~8인 연구 보고와(Tsukamoto et al, 2004) 일치하는 결과를 보여주고 있다. 국외 연구와 비교해 본 결과 아르헨티나 연안퇴적물과 네덜란드 호소 퇴적물에서 pH가 7에서 4로 변할 때 SRR 값이 약 1/3 정도 감소 (Lopes et al., 2007; Koschorreck et al., 2003)하는데 반해 서낙동강은 약 1/2 정도 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 결과로 유추해 볼 때 서낙동강 퇴적물은 pH에 비교적 민감하게 반응하는 것으로 평가되었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 먼저 서낙동강 퇴적물 내 ES, AVS, CRS의 분포 특성을 파악하였으며, 또한 AVS 생성 특성을 보다 면밀히 살펴보기 위해 다양한 환경영향인자가 AVS 생성에 미치는 영향을 2개 주요지점의 시료를 이용하여 고찰하였다. 결론은 아래와 같다.

1) 서낙동강 대부분의 지점은 높은 AVS 농도를 보이고 있었으며, CRS 역시 높은 농도를 보였다. 결과적으로 서낙동강은 최근까지도 지속적인 유기물의 유입이 있었을 것으로 추정되며, 퇴적물은 비교적 안정한 상태로 존재하고 있을 가능성이 높다. 그리고 강우와 같은 물리적인 영향에 의해 퇴적물 내 AVS는 산화될 가능성이 높은 것으로 판단되었다.

2) 녹산수문 지점을 포함한 6지점 모두 AVS 생성량이 평형에 도달하는데 2~4일 정도의 비교적 빠른 시간 안에 평형에 도달하였다. 즉 물리적인 영향에 의해 중금속의 용출 가능성이 일시적으로 증가하더라도 AVS가 재생성 되어 2~4일 이내에 중금속은 다시 안정화될 수 있을 것으로 사료된다.

3) 서낙동강의 주요 6 지점에서 SRR과 환경영향인자와의 상관관계에 대해 고찰한 결과 퇴적물 입경 중 세립질(실트+점토)과  $DOC_{sed}$ 와의 상관관계가 비교적 높았다. 이는 세립질의 경우 표면적이 상대적으로 넓기 때문에 유기물을 상대적으로 많이 함유하고 있을 가능성이 높으며, SRB의 개체수도 많을 가능성이 높기 때문에 이러한 상관관계를 나타낸 것으로 판단된다.

4) 서낙동강 주요 6 지점 중 SRR 값이 가장 높았던 녹산수문 지점과 가장 낮았던 대저수문 지점의 시료를 이용하여 유기물 농도, 온도,  $SO_4^{2-}$  농도와 SRR과의 상관관계를 파악한 결과 모두 높은 상관성을 보였으며, pH는 6~8사이에서 가장 높은 SRR 값을 보였다. 전반적으로 녹산수문 지점이

대저수문 지점에 비해 환경영향인자에 영향을 받는 정도가 큰 것으로 나타났다.

#### 사 사

본 연구는 2009년도 건설혁신기술연구개발사업의 연구비와 2008년도 낙동강 수계 환경기초조사사업 연구비로 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. 김석구, 이미경, 안재환, 강성원, 전상호 (2005) 퇴적물 내 입도와 유기물 함량이 영영염류 및 중금속 농도에 미치는 영향, **대한환경공학회지**, 27(9), pp. 923-931.
2. 유경균, 정진기, 손정수, 이재준 (2006) 광산폐수처리를 위한 황산염 환원균의 응용, **한국지구시스템공학회지**, 43(2), pp. 160-167.
3. 이남주, 김영도, 권재현, 신찬기 (2007) 수문운영에 따른 서낙동강 수질변화에 관한 이차원 수치모의, **상하수도학회지**, 21(1), pp. 101-112.
4. 황경엽, 박성열, 백원석, 정제호, 김영훈, 신원식, 이남주, 황인성 (2007) 낙동강 퇴적물 내 중금속 존재 형태 및 용출 가능성, **상하수도학회지**, 21(1), pp. 113-122.
5. Allen, H.E., Fu, G., Deng, B. (1993) Analysis of acid volatile sulfide and simultaneously extracted metals for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments, **Environ. Toxicol. Chem.**, 12, pp. 1-13.
6. Bruchert, V., Pratt, L.M. (1996) Contemporaneous early diagenetic formation of organic and nonorganic sulfur in estuarine sediments from St. Andrew Bay, Florida, USA, **Geochim. Cosmochim. Acta**, 60(13), pp. 2325-2332.
7. Canfield, D.E., Olesen, C.A., Cox, R.P. (2006) Temperature and its control of isotope fractionation by a sulfate-reducing bacterium, **Geochim. Cosmochim. Acta**, 70(3), pp. 548-561.
8. Fang, T., Li, X., Zhang, G. (2005) Acid volatile sulfide and simultaneously extracted metals in the sediment cores of the Pearl River Estuary, South China, **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 61, pp. 420-431.
9. Jorgensen, B.B. 1977. The sulfur cycle of a coastal marine sediment (Limfjorden, Denmark), **Limnol. Oceanography**, 22, pp. 814-832.

10. Koschorreck, M., Katrin, W.P., Geller, W. (2003) Microbial sulfate reduction at low pH in sediments of an acidic lake in Argentina, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, pp. 1159-1162.
11. Lopes, S.I.C., Sulistyawati, I., Capela, M.I., Lens, P.N.L. (2007) Low pH(6, 5 and 4) sulfate reduction during the acidification of sucrose under thermophilic(55°C) condition, *Process Biochemistry*, **42**, pp. 580-591.
12. Macdonald, C.T., Smith, J., Keene, A.F., Tunks, M., Kinsela, A., White, I. (2004) Impacts of runoff from sulfuric soils on sediment chemistry in an estuarine lake, *Science of the Total Environment*, **329**, pp. 115-130.
13. Menert, A., Paalme, V., Juhkam, J., Vilu, R. (2004) Characterization of sulfate-reducing bacteria in yeast industry waste by microcalorimetry and PCR amplification, *Thermochemica Acta*, **420**, pp. 89-98.
14. Parkes, R.J., Wellsbury, P., Mather, I.D., Cobb, S.J., Cragg, B.A., Hornibrook, E.R.C., Horsfield, B. (2007) *Organic Geochemistry*, **38**, pp. 845-852.
15. Peng, S.H., Wang, W.X., Li, X., Yen, Y.F. (2004) Metal partitioning in river sediments measured by sequential extraction and biomimetic approaches, *Chemosphere*, **57**, pp. 839-851.
16. Prica, M., Dalmacija, B., Roncevia, S., Krcmar, D., Becelic, M. (2008) A comparison of sediment quality results with acid volatile sulfide(AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) ratio in Vojvodina (Serbia) sediments, *Science of total Environment*, **389**, PP. 235-244.
17. Stein, O.R., Borden-Stewart, D.J., Hook, P.B., Jones, W.L. (2007) Seasonal influence on sulfate reduction and zinc sequestration in subsurface treatment wetlands, *Water Research*, **41**, pp. 3440-3448.
18. Tsukamoto, T.K., Killion, H.A., Miller, G.C. (2004) Column experiments for microbiological treatment of acid mine drainage low-temperature, low-pH and matrix investigation, *Water Research*, **38**, pp. 1405-1418.
19. Whiteley, J.D., Pearce, N.J.G. (2003) Metal distribution during diagenesis in the contaminated sediments of Dulas Bay, Anglesey, N. Wales, UK, *Applied Geochemistry*, **18**, pp. 901-913.
20. Vichkovbitten, T., Holmer, M., (2005) Dissolved and particulate organic matter in contrasting *Zostera marina* (eelgrass) sediment, *Journal of Experimental Marine Biology*, **316**, pp. 183-201.