

연안 저질 SOD의 특성과 유발 영향인자에 대한 상관관계^{1a}

김범근² · 모하메드아케트키룰³ · 권성현^{4*} · 조대철⁵

Correlation between Characteristics of SOD in Coastal Sewage and Predictive Factor^{1a}

Beom-Geun Kim², Md Akhte Khirul³, Sung-Hyun Kwon^{4*}, Dae-Chul Cho⁵

요약

본 연구는 퇴적물이 소모하는 산소량(SOD)과 환경 인자가 서로 미치는 영향을 파악하기 위해 퇴적물 배양실험을 수행하였다. 이를 위해 실험실에서 용출 반응조를 설치하여 20일간 배양하였으며, 퇴적물에 존재하는 물질 중 P 및 Fe와의 관계를 중점적으로 연구하였다. 분석 결과, 수층의 용존 산소는 시간의 경과에 따라 감소하는 경향을 나타냈으며, 퇴적물의 산화환원전위 또한 음의 방향으로 진행되어 혐기적 환원환경이 조성되었다. 퇴적물 산소요구량(SOD)은 배양 초기 0.05mg/g로 측정되었으며, 20일차 0.09mg/g로 퇴적물이 소모하는 산소량이 증가하는 경향을 관찰하였다. 이는 chl-a의 증가로 퇴적물 표층에 축적된 유기물의 분해에 의한 산소 소모(Biological-SOD), 그리고 환원반응에 의해 생성된 금속 환원물이 재산화 할 경우 소모되는 산소(Chemical-SOD)에 의한 것으로 보인다. 퇴적물에서 추출한 존재형태별 인과 SOD의 상관관계를 살펴보면 Ex-P, Org-P의 경우 양의 상관관계, Fe-P의 경우 음의 상관관계를 나타내었다. 또한, 실험 20일차 퇴적물의 미생물 군집을 분석한 결과 혐기성 철 환원균(FeRB)이 우점종으로 검출되었다. 따라서, 철 산화물과 결합한 인산염이 환원반응에 의해 분리될 경우 인산염은 수중으로 용출되어 일차생산력을 증가시키며, 환원물은 재산화 하여 퇴적물 산소 소모량에 기여하므로 본 연구는 산소 수지의 개선을 위한 기초 자료로 이용될 것으로 기대된다.

주요어 : 퇴적물 산소요구량, 퇴적물 인 존재형태, 인 용출, 용존 산소

ABSTRACT

This study conducted a sediment culture experiment to investigate the effects of sediment oxygen demand (SOD) and environmental factors on sediment and water quality. We installed a leaching tank in the laboratory, cultured it for 20 days, and analyzed the relationship between P and Fe in the sediment. As a result, the dissolved oxygen of the water layer decreased with time, while the oxidation-reduction potential of the sediment progressed in the negative direction to form an anaerobic reducing environment. The SOD was measured to be

1 접수 2019년 7월 2일, 수정 (1차: 2019년 8월 20일), 게재확정 2019년 9월 2일

Received 2 July 2019; Revised (1st: 20 August 2019); Accepted 2 September 2019

2 경상대학교 대학원 해양시스템공학과 석사과정 Dept. of Ocean System Engineering, Gyeongsang National Univ., 53064, Korea (kgb@gnu.ac.kr)

3 경상대학교 대학원 해양시스템공학과 박사과정 Dept. of Ocean System Engineering, Gyeongsang National Univ., 53064, Korea (md.akhtekhirul@gnu.ac.kr)

4 경상대학교 해양환경공학과 교수 Dept. of Marine Environmental Engineering, Engineering Research Institute(ERI), Gyeongsang National Univ., 53064, Korea (shkwon@gnu.ac.kr)

5 순천향대학교 에너지환경공학과 교수 Dept. of Energy Environmental Engineering, Soonchunhyang Univ., 31538, Korea (lafcho@naver.com)

a 이 논문은 한국연구재단에서 지원하는 연구비(2017R1A2B4008720)에 의하여 연구되었음.

* 교신저자 Corresponding author: shkwon@gnu.ac.kr

0.05 mg/g at the initial stage of cultivation and increased to 0.09 mg/g on the 20th day, indicating the tendency of increasing consumption of oxygen by the sediment. The change is likely to have caused by oxygen consumption from biological-SOD, which is the decomposition of organic matter accumulated on the sediment surface due to the increase of chl-a, and chemical-SOD consumed when the metal-reducing product produced by the reduction reaction is reoxidized. The correlation between SOD and causality for sediment-extracted sediments was positive for Ex-P and Org-P and negative for Fe-P. The analysis of the microbial community in the sediment on the 20th day showed that anaerobic iron-reducing bacteria (FeRB) were the dominant species. Therefore, when the phosphate bonded to the iron oxide is separated by the reduction reaction, the phosphate is eluted into the water to increase the primary productivity. The reduced substance is reoxidized and contributes to the oxygen consumption of the sediment. The results of this study would be useful as the reference information to improve oxygen resin.

KEY WORDS: SEDIMENT OXYGEN DEMAND, PHOSPHORUS FRACTION, PHOSPHORUS RELEASE, DISSOLVE OXYGEN

서론

해양을 포함한 수계에서 용존 산소의 거동은 수질연구에 있어 가장 중요한 연구주제 중 하나이다. 이는 용존 산소가 오염원의 유입에 따라 민감하게 반응하는 영향 인자인 동시에 해양 생태계를 좌우하는 중요한 제한 요소이기 때문이다. 부영양화된 해양의 경우 수중 생물의 성장이 왕성하며, 이에 따른 광합성과 호흡은 용존 산소의 농도에 변화를 가져온다(Phelps and Streeter, 1958). 또한, 조류의 대증식이 일어나면 입자 유기물, 즉 미생물 사체가 퇴적물 바닥에 침강되며 유기물 분해를 위한 다량의 산소 소모가 퇴적물에서 발생하게 된다. 이를 퇴적물 산소요구량(SOD)이라 하며, 퇴적물이 수중의 산소 고갈에 미치는 잠재력에 따라 50%에 가까이 차지할 경우도 있어, 많은 연구에서 퇴적물 산소소모량의 측정에 대한 관심도가 증가하고 있다(Brewer *et al.*, 1977).

퇴적물 SOD는 산소 소모 주체에 따라 두 종류로 분류된다(Wang, 1980). 퇴적물에 유입된 유기물이 호기성 분해에 의해 무기화(mineralization)되는 과정에서 발생하는 산소소모율은 Biological SOD(B-SOD)라고 한다. 이것은 전체 SOD 중 약 65% 가량의 비중을 차지하는 것으로 알려져 있다. 또한, 상대적으로 산소가 부족한 퇴적물에서 발생하는 혐기성 호흡으로 인해 생성된 각종 환원물질이 퇴적물의 표층 또는 수중에 존재하는 산소와 결합하여 재산화되는 과정에서 SOD가 발생한다. 이 과정은 전체의 약 10~30%를 차지하며 Chemical SOD(C-SOD)로 분류된다.

SOD의 변동에 영향을 미치는 요인은 다양하나, 그 중 퇴적물에 존재하는 인(P)성분이 용존 산소에 의해 수중으로 용출 또는 제거되는 특성을 가지며, 식물플랑크톤의 성장을 제한하는 역할을 하기 때문에 다른 영양염보다 P의 거동을 중점적으

로 파악할 필요가 있다(Golterman, 1977). P는 용존 산소의 공급이 원활할 때에는 퇴적물에 존재하는 철 산화물과 금속 착화합물을 형성하여, 고형상태로 수중에서 제거되거나 퇴적물에 흡착하여 용출이 억제되기도 한다. 반면, 산소가 부족하면 환원반응에 의해 철에서 분리된 반응성 인산염(SRP)이 수중으로 용출되어 일차생산력을 증가시키며, 이로 인한 유기물의 증가는 퇴적물에 침전되는 형태로 순환하는 구조를 가진다(Boström, 1982; Boström *et al.*, 1988).

다른 요인으로는, 퇴적물에서 발생하는 환원 반응에 주목할 필요가 있다. 그 중 철(Fe)의 경우 퇴적물에 존재하는 철 산화물(Fe^{3+})은 혐기성 유기물 분해 과정에서 철 환원균(FeRB)에 의해 전자수용체로 사용된다(Nelson and Saffarini, 1994). 이때, 환원물로 존재하는 용존 Fe^{2+} 는 혐기성환경에서 다른 원소들과 결합하여 금속침전물을 형성하나, Fe^{2+} 의 일부는 표층으로 이동하여 산소에 의해 재산화 하게 되며 산소소모율을 증가시킨다(Walker and Snodgrass, 1986). 뿐만 아니라, 철 산화물이 Fe^{2+} 이온으로 환원됨과 함께 결합상태인 인산염 또한 분리되어 공극수로 용출이 발생하며 이 또한 수중의 일차생산력을 증가시킨다. 이러한 순환과정을 통해 철(Fe)환원이 SOD의 변동에 직간접적으로 미치는 영향을 유추할 수 있다.

이러한 이론적 배경과 그 중요성에 의해 최근 수질 모니터링, 모델링 연구에서는 SOD의 측정에 대한 관심도가 증가하고 있으나, 퇴적물에서 소모되는 산소의 정량적인 측정 외에 영향을 미치는 요인과의 관계에 대한 연구는 아직 부족한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 실험실에서 수질환경을 재현한 용출 배양조를 설치하여 자연상태에서 발생하는 수질환경의 변화를 관찰하였으며, 이를 통해 측정된 퇴적물 산소요구량(SOD)과 외부인자 사이에 상관관계를 나타내어 퇴적물의 산소 소모와 내부부하에 대한 기여도를 평가하였다. 이는 해양의 저층에서

산소부족 현상 개선을 위한 연구의 기초 자료로 이용 될 수 있을 것으로 기대된다.

연구방법

1. 시료 채취 및 배양조 설치

본 연구에 사용된 퇴적물과 해수 시료는 경남 통영시 신양면 인근 연안에서 채취하였다. 퇴적물은 포나 그랩(ponar grab) 채취기를 이용하였으며, 채수기로 중층의 해수를 채취한 뒤 연구실로 옮겨와 분석 전 4℃로 냉장보관 하였다. 실험실 분석을 위한 반응조를 설치하기 전 퇴적물을 충분히 섞어 균질화 하였다. 준비된 퇴적물 시료를 직경 10cm의 플라스틱 반응조에 300g씩 담았으며, 상층수는 GF/C 필터로 여과 된 해수시료 1L를 퇴적물의 부유가 일어나지 않게 조심스레 옮겨 담았다. 반응조의 상부는 덮개로 대기중의 산소유입을 방지하였다. 반응조의 배양은 인큐베이터에서 22℃ 온도조건에 광량은 약 6300lux (12L : 12D; white LED)하에서 실시하였다. 실험주기는 시작일로부터 5일에 1회씩 총 20일간 분석항목들을 수행하였다.

2. 항목별 분석방법

1) 퇴적물 산소요구량(SOD)

퇴적물 산소요구량(Sediment oxygen demand; SOD)의 측정 (Wang, 1981)의 방법에 따라 진행되었다. 퇴적물 시료 2g을 300ml 부피의 BOD병에 채취하여, 폭기된 증류수를 산소교환이 일어나지 않게 실리콘 튜브를 이용하여 cypon 방식으로 벽면을 통해 주입하였다. Stir plate에서 마그네틱 바를 이용해 교반 시킨 후 DO meter (YSI 550A)를 이용하여 초기 DO농도를 측정하였다. 5시간 후 DO 농도를 재측정하여 배양 시간에 대한 DO 농도 감소량의 slope를 이용하여 다음과 같이 SOD값을 계산하였다.

$$SOD = \frac{dC}{dt} \times V \times \left(\frac{1}{M} \times \frac{100}{100 - W} \right)$$

(1)

dt : 배양 시간(h)

dC : DO 변화량 (mg O₂/L)

M : 습시료의 무게(g)

W : 함수율(%)

V : BOD 병 부피(L)

2) 이화학적 분석

본 연구에서 인산염의 분석은 퇴적물 시료의 경우 원심분리 튜브에 채취, 2000rpm으로 20분 원심분리 하여 추출된 공극수를 정량범위에 맞게 희석하였다. 해수시료는 분석 전 GF/C filter로 여과하였다. 용존 총인(DTP), 용존 무기인(DIP), 총 인(T-P)의 분석은 아스코르빈산 환원법을 이용하였으며, 총 인은 여과하지 않은 시료에 과황산칼륨(K₂S₂O₈)을 주입하고 120℃의 고압멸균기에 가수분해 시킨 후 몰리브덴산 흡광법에 따라 분광광도계로 880nm의 파장으로 측정하였다. 수층의 용존 산소는 DO meter (YSI 550A, USA)를 이용하여 측정하였다. 퇴적물의 ORP는 multi-meter (Orion 3star, USA)로 측정하였다. 클로로필-a의 측정은 아세톤 추출법에 따랐다. 퇴적물에서 철(Fe)의 분석은 (Stookey, 1970; Viollier *et al.*, 2000)의 Ferrozine 분석법에 따라 수행하였으며, Fe(III)은 퇴적물에서 추출된 총 Fe 측정값에서 Fe(II)를 제외하는 방법으로 계산하였다.

퇴적물에서 인의 존재상에 대한 실험 방법은 (Ruttenberg *et al.*, 2009)의 순차적 추출법(SEDEX method)에 따라 수행하였으며, Fe-P를 제외한 모든 단계의 용존 인은 몰리브덴 청 발색법으로 880nm 파장에서 분광분석 하였고 Fe-P는 (Watanabe and Olsen, 1962)의 부탄올 추출법에 따라 분석하였다.

3) PCR-DGGE 미생물 군집분석

미생물 군집은 FastDNA SPIN Kit for Soil (MP Biomedicals, Santa Ana, CA, USA)로 분석하였다. 우선 추출된 DNA 샘플 중 16s rDNA를 primers 27f 및 1492r을 사용하여 동정하였다. 두 번째, 16s rDNA V3 region으로 터치다운 PCR을 실시하였고, 40-bp GC-clamps (Bioneer Inc., Daejeon, Korea)가 장착된 Primer GC-341F로 재증폭 시켰다. PCR 반응조건은 95℃에서 5분간 열처리 후, 95℃에서 30초 동안 변성, annealing 온도는 초기 65℃에서 시작하여 2cycle 마다 0.5℃씩 감소하고 55℃에서 15 cycle을 더 수행하여 30초간 반응시키고 최종 72℃에서 10분간 처리하여 반응을 마쳤다. PCR 산물은 1% Agarose gel에서 확인하였다. DNA 단편을 변성구배 gel상의 밴드로부터 절단하고 초순수로 세척하였다. TE buffer 25μL를 첨가하여 -70℃에서 15분, 50℃에서 15분을 3회 반복한 후 원심분리를 하여 상등액을 수집하였다. 정제된 최종산물을 염기서열 분석하였으며, 염기서열 데이터는 NCBI BLAST(Basic Local Alignment Searchmerol) search를 통해 가장 유사도가 높은 미생물 종을 선정하였다.

4) 통계적 분석

통계적 분석은 SPSS(SPSS Inc., Chicago, IL, USA)로 수행하였다. 변수 간의 상관관계는 Pearson 상관 계수를 사용하여 분석하였다(Table.1). 평균 분산은 $P < 0.05$ 에서 최소 유의 수준을 사용하여 달성하였다.

Table 1. Pearson correlation for the parameters of overlying water and sediment

	DO	SOD	Chl	Fe-P	OrgP	Ex-P	Fe3+	Fe2+	TP	DIP
SOD	-.893*									
Chl	-.997**	.914*								
Fe-P	.975**	-0.869	-.962**							
Org P	-0.046	0.448	0.077	-0.050						
Ex-P	-.879*	0.642	0.858	-.914*	-0.345					
Fe3+	0.600	-0.715	-0.584	0.735	-0.461	-0.543				
Fe2+	-0.496	0.725	0.505	-0.611	0.556	0.416	-.935*			
TP	-.929*	.973**	.922*	-.935*	0.391	0.726	-0.824	0.770		
DIP	-0.279	0.556	0.227	-0.306	.894*	-0.039	-0.790	0.828	0.582	
PoreTP	.898*	-0.841	-0.875	.957*	-0.227	-0.799	0.852	-0.690	-.940*	-0.501

$P < 0.05^*$, $P < 0.01^{**}$

결과 및 고찰

1. 용존 산소 및 산화환원 전위의 변화

배양 기간 동안 시간에 따른 반응조 내 용존 산소(DO)와 산화환원전위(ORP)의 변화를 Figure 1.에 나타내었다. 반응조의 수층에서 DO의 초기값은 7.5mg/L에서 10일차 6.4mg/L까지 서서히 감소하였으나, 이후 15일차 4.75mg/L로 급격히 감소하였으며, 20일차 3.98mg/L로 나타나며 전체적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 퇴적물에서 측정된 ORP의 경우 초기 -126.8mV에서 5일차 -115.9mV로 다소 증가하였으나, 이후 20일차 -215.3mV까지 지속적으로 감소하였다.

용존 산소의 변화에 영향을 미치는 요소는 수중에 매우 다양하게 존재하며, 산소 수지의 파악을 위해서는 복합적인 요인에 대한 고려가 필요하다(Lee *et al.*, 1992). 그 중, 산소 조절에 주된 역할을 하는 것은 광합성과 호흡을 반복하며 성장활동을 하는 식물 플랑크톤과 호기성 박테리아인데, 본 실험에서 용존 산소의 측정이 12h의 암배양 이후 이루어졌으므로, 수층의 chl-a이 증가함에 따라 호흡량이 용존산소의 감소에 영향을 미친 것으로 판단 된다(Murray and Wetzel, 1987).

용존산소의 감소에 대한 다른 요인으로는 표층 퇴적물에서 유기물의 분해로 인해 소모되는 산소량 또한 많은 비중을 차지하는 것으로 보고된 바 있는데(Belanger, 1981), 실제로 플랑크톤의 증식과 함께 저층 표면에 대량의 생물막이 형성된 것으로 보아, 표층 퇴적물에서 미생물의 활발한 유기물 분해활동이 있었을 것으로 판단된다. 한편, 수층의 용존 산소의 감소로 인해 산소 공급이 원활하지 못할 경우, 퇴적물의 혐기화가 진행됨에 따라 산화환원전위가 감소하여 환원성 환경을 조성하게 된 것으로 판단된다(Hatch and Leventhal, 1992). 이러한 낮은

ORP 조건에서는 퇴적물에서 발생하는 환원반응에 의해 용출 가능한 제한영양염과 다양한 금속 이온이 생성될 가능성이 높은 것으로 추정된다(Nealson and Saffarini, 1994).

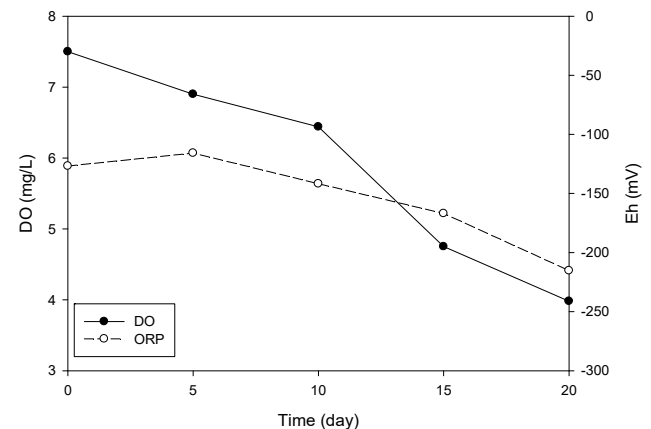


Figure 1. The Variation of DO in overlying water and ORP in sediment for 20 days of incubation.

2. 퇴적물이 소비하는 시간 당 산소의 변화

퇴적물 산소요구량(SOD)의 측정을 위해 고려해야 하는 몇 가지 영향 요인으로는 퇴적물의 깊이(depth), 초기 DO농도, 광합성 여부, 온도 등이 있다(Wang, 1981). 그 중, 깊이의 경우 생지화학적 반응이 가장 활발히 일어나는 표층(0~2 cm)의 퇴적물을 사용하였으며, 온도는 20℃의 조건을 유지하여, 온도보정이 요구되지 않는 조건에서 진행되었다. Figure 2.에서는 SOD의 측정을 위해 폭기 시킨 해수로부터 5시간 간격으로 측정된 DO의 기울기 변화를 바탕으로 퇴적물에서 산소를 소모

하는 잠재력을 평가하였다. SOD는 단위 면적, 단위 시간 당 산소당량의 변화 flux를 이용하는 것이 일반적이나, 본 연구는 퇴적물 무게 당 산소를 소모하는 유기물질 량을 나타내는 잠재적 SOD를 표현하였다.

배양 초기일의 퇴적물에서는 초기 DO 농도가 6.46mg/L에서 5시간 후 5.52mg/L로 감소하여 -0.188의 기울기를 나타냈으며, 실험이 진행될수록 초기 DO에서 5시간 뒤 감소하는 폭이 증가하였다. 20일차 퇴적물에서는 초기 DO 농도 6.75mg/L에서 5시간 후 5.49mg/L로 감소하여 -0.252의 기울기를 나타내어, 반응조의 배양기간이 길어질수록 SOD의 측정에 사용된 퇴적물에서 소모하는 산소량이 증가하는 현상이 관찰되었다. 이러한 현상은 퇴적물이 산소를 소모하는 영향자인 유기물의 분해량과 환원물의 재산화 현상에 의해 결정되는 것으로 밝혀져 있다(Walker and Snodgrass, 1986).

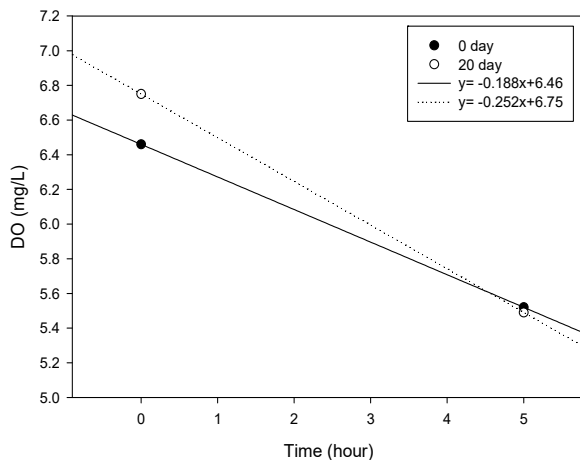


Figure 2. Consumption rate of oxygen dissolved by sediment in SOD measurement in laboratory at initial and final day.

1) 클로로필-a이 B-SOD에 미치는 영향

SOD의 경우, 초기 0.05mg/g에서 20일차 0.09mg/g을 나타내어 전체적으로 증가하는 경향을 보였다. Chl-a의 경우, 초기 3.45 μ g/L에서 10일차 56.3 μ g/L까지 증가하였으며, 15일차 128.4 μ g/L로 급격한 성장률의 증가를 보였다. 이후 20일차 151.1 μ g/L까지 식물플랑크톤의 농도는 증가하였으나, 증식률은 감소한 것을 확인하였다.

퇴적물 산소요구량의 경우 Biological SOD(B-SOD)와 Chemical SOD(C-SOD)로 분류될 수 있다(Wang, 1980). 그 중 B-SOD에 해당하는 경우, 수층에서 대증식 된 식물성 플랑크톤의 저층 퇴적물로 유입은 퇴적물 산소소모율을 증가시키는 주된 요인으로, 호기성 호흡을 통한 유기물의 분해시 발생하는 산소 소모는 저층 빈산소의 발달에 막대한 영향을 준다(Edberg

and Hofsten, 1973). 또한, 분해된 영양염류는 수중으로 재용출되며, 일차 생산자에 의해 동화되어 부영양화를 가속화시키는 악순환으로 이어질 가능성이 있다(Hu *et al.*, 2001). 일반적으로 B-SOD에 해당하는 비중은 전체 SOD의 65% 내외로 알려져 있으며, 따라서 시간에 따른 Chl-a의 증식량과 표층 퇴적물에서 관찰된 박테리아의 군집 형성은 SOD가 증가하는 현상에 크게 기여한 것으로 판단된다(Belanger, 1981).

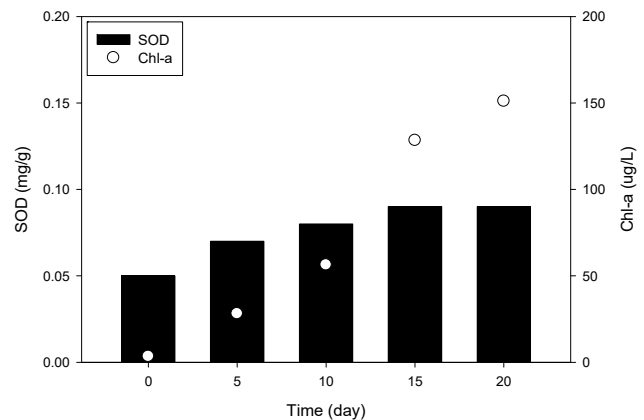


Figure 3. The profile of Sediment oxygen demand and Chl-a in overlying water for 20 days.

2) 중금속이 C-SOD에 미치는 영향

Figure 4.에서 나타나는 Fe(III)의 농도는 초기 0.31mg/gdw에서 20일차 0.21mg/gdw으로 감소하였으며, Fe(II)의 농도는 초기 0.22mg/gdw에서 20일차 0.36mg/gdw으로 증가하였다. 그 결과, 퇴적물에서 추출된 총 Fe의 농도 중 Fe(III)의 비율이 줄어들고 Fe(II)의 비율이 증가하는 경향이 관찰되었다.

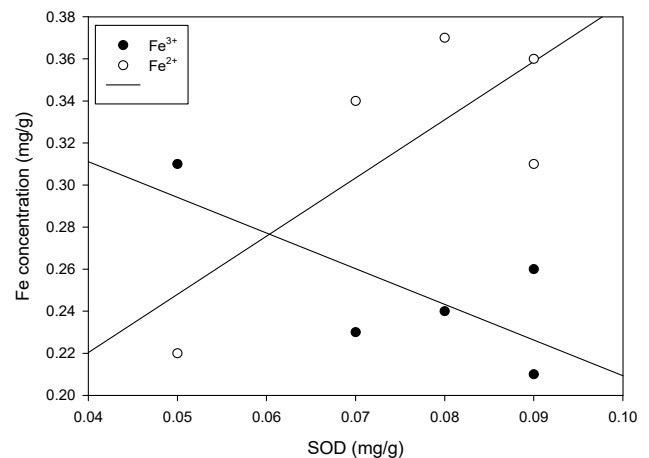


Figure 4. The relation of Fe and SOD in sediment for 20days.

퇴적물 산소요구량 중 C-SOD에 해당하는 경우, 혐기성호흡에 의해 환원된 물질(CH_4 , NH_3 , HS^- , Fe^{2+} , Mn^{2+})의 재 산화에 의한 화학적으로 소모되는 산소요구량을 의미한다(Gelda *et al.*, 1995). 대표적으로 철의 물질순환 구조에 대해 살펴보면, 산화형태의 Fe^{3+} 을 전자수용체로 사용하는 이화적 철 환원은 철 환원세균($\text{Fe(III) reducing bacteria}$; FeRB)에 의해 혐기적 퇴적물에서 일어나며, 유기물이 CO_2 로 분해 (mineralization) 되고 비 수용성의 Fe^{3+} 에서 용존 상태의 Fe^{2+} 으로 환원된다 (Nealson and Saffarini, 1994). 이 과정에서 퇴적물의 용존 Fe^{2+} 의 일부는 퇴적물에 공급되는 산소와 반응하여 산화철로 재산화(re-oxidation)되거나, 수층으로 확산되어 산소와 반응하여 다시 산화철의 형태로 퇴적물에 유입되는 것과 같은 방식으로 퇴적물의 산소소모에 기여하게 된다(Walker and Snodgrass, 1986). 따라서 Figure 4.에서 전체 SOD와 Fe^{2+} 의 분포를 살펴보면 서로 양의 상관관계를 나타내고 있으므로, 퇴적물 내에 Fe^{2+} 가 많이 존재할 경우 재산화에 의한 SOD의 증가에 영향을

미치는 것으로 판단된다. 한편, 철 환원에 의한 유기물 분해는 생성되는 에너지 효율($\Delta G^\circ = -392 \text{ kJ/mol}$)이 황산염 환원($\Delta G^\circ = -247 \text{ kJ/mol}$)이나 메탄 생성과정보다 높기 때문에 독성 황화수소를 생성하는 황산염 환원작용이나 온실가스를 배출하는 메탄생성과정을 억제하는 중요한 과정이므로 철 환원과 C-SOD와의 관계에 대한 평가가 다른 전자수용체보다 우선적으로 진행되었다(Hyun, 2005).

3. SOD와 인 존재형태의 상관관계

Figure 5.에서는 Loosely absorbed and exchangeable P의 경우 초기 0.51 mg/gdw 에서 5일차 0.49 mg/gdw 으로 다소 감소하였으나, 이후 20일차 0.67 mg/gdw 까지 증가하는 경향을 보였다. Ferric iron bound P의 경우 초기 0.17 mg/gdw 에서 지속적으로 감소하여 20일차 0.11 mg/gdw 을 나타내었다. CFA-P의 경우 초기 1.43 mg/gdw 으로 나타났으며, 배양기간

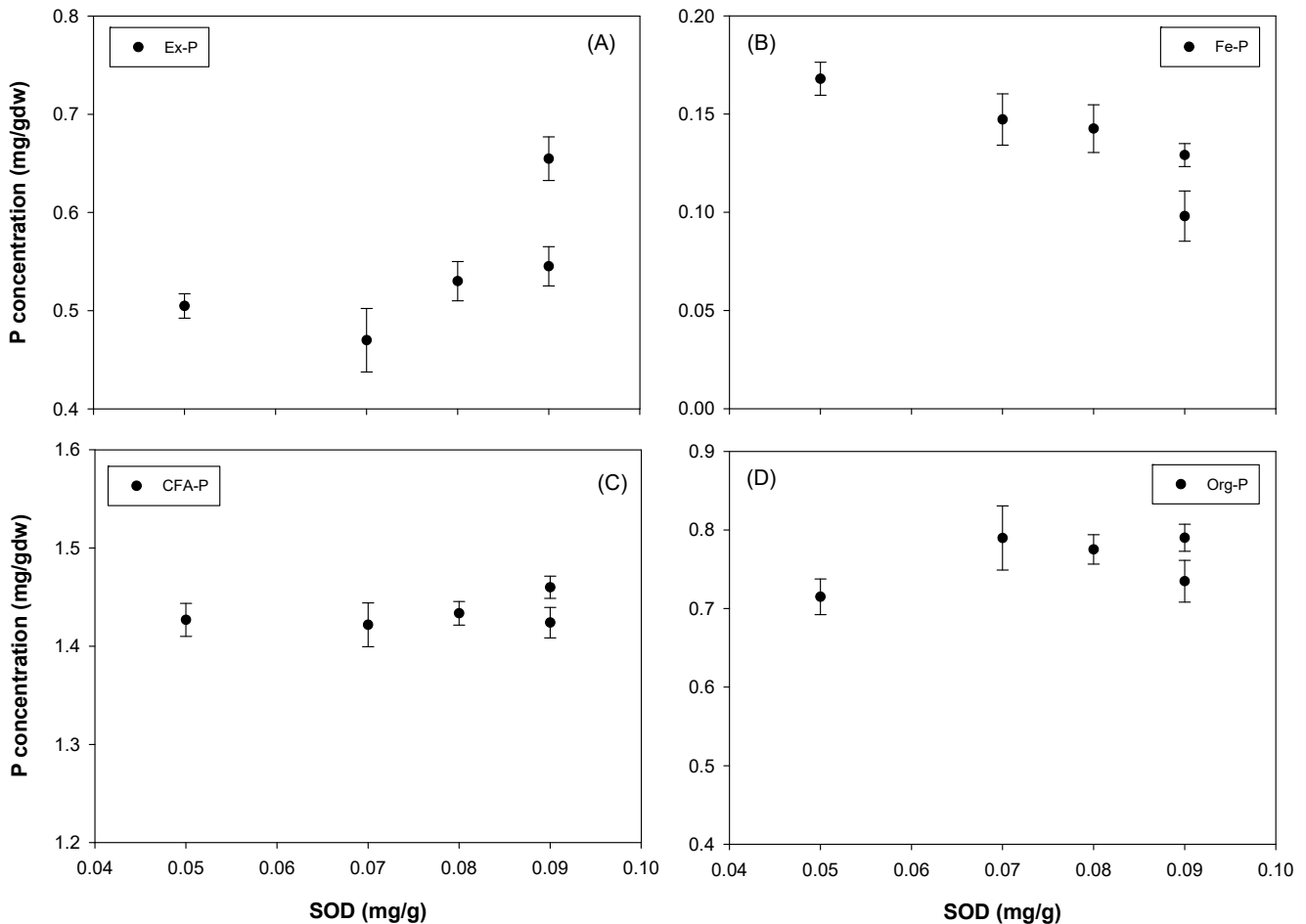


Figure 5. Relationship between sedimentary P fraction (A)Ex-P, (B) Fe-P, (C) CFA-P, (D) Org-P with sediment oxygen demand.

동안 크게 변동을 보이지 않으며 20일차 1.43mg/gdw로 관찰되었다. 잔류 유기인의 경우 초기 0.73mg/gdw에서 5일차 0.82mg/gdw으로 증가하였으며, 이후 변동성을 보이다 20일차 0.75mg/gdw으로 초기값과 유사한 수치로 관찰되었다.

퇴적물의 P fraction과 SOD 사이의 상관관계를 살펴보면, Ex-P와 Org-P에서 SOD와 양의 상관관계를 보이는 것을 확인하였다. 이는 Ex-P에 포함된 성분 요소가 $\text{CaCO}_3\text{-P}$, Phytoplankton 그리고 zooplankton으로 구성되어 있으며, 특히 퇴적물에 유입된 지 얼마 되지 않은 분해되기 쉬운 유기인의 형태로 다수 존재하기 때문에 판단된다(Ruttenberg, 1992). Org-P 또한 유기인의 형태로 퇴적물에 흡착되어 존재하므로 플랑크톤의 증식과 함께 표층 퇴적물에 침강된 유기물이 많아질수록 Ex-P와 Org-P가 증가하며, 그에 따라 퇴적물에서 유기물의 분해에 요구되는 산소량 또한 증가하는 현상으로 사료된다.

Fe-P의 경우 SOD와 음의 상관관계를 나타내고 있다. SOD가 증가함과 함께 Fe-P는 감소하는 경향을 보이는데, Fe-P가 감소하는 현상은 퇴적물에 존재하는 철 산화물인 Fe(III)가 낮은 ORP 조건 하에서 환원반응에 의해 Fe(II) 이온으로 환원되며, 그와 동시에 결합 상태였던 무기인산염과 분리되는 것을 의미한다(Bostrom, 1982). 이 과정에서 분리된 무기인산염은 공극수로 용출되어 일차생산력을 증가시키며, 일부 Fe^{2+} 이온의 경우 상부 수층으로 이동하다 용존 산소와 만나게 되어 재산화 반응을 일으켜 철 산화물을 형성한다(Hyun, 2005). 따라서, 혐기성 환경의 퇴적물에서 Fe^{2+} 이온이 많이 존재할 경우 재산화 과정에서 용존 산소를 소모하는 C-SOD의 증가에 영향을 미치는 것으로 보인다. 또한, 분리되어 용출된 인산염의 경우 식물플랑크톤의 성장에 사용되므로 철과 결합한 형태의 인의 거동은 다른 형태에 비해 그 중요도가 높다고 볼 수 있다.

CFA-P의 경우 SOD와의 뚜렷한 상관관계가 나타나지 않았다. 이는 CFA-P의 특성상 외부 환경에서 유입되는 Ca 물질이 존재하지 않는 경우 결합물의 형성에 대한 변동성이 없으며, 산화반응에도 크게 기여하지 않기 때문으로 보인다. 다만, CFA-P가 형성될 경우 공극수에 존재하는 인산염이 칼슘 성분과 결합하여 불용화되는 것을 의미하므로, 인의 용출이 억제되어 수층의 일차생산력을 제한할 가능성이 있다(Ruttenberg and Berner, 1993).

4. 용존 산소의 거동에 따른 인의 용출

수층과 퇴적물의 공극수에서 측정된 인 계열 성분의 변화를 Figure 6.에 나타내었다. 수층에서 총 인과 DIP, DOP의 전체 분포를 살펴보면, T-P의 경우 초기 0.040mg/L에서 5일차 0.180mg/L로 증가하였으며, 이후 15일차 0.260mg/L로 한 차례 급격히 증가하였다. 이후 20일차 0.300mg/L를 나타내며 배양기간 동안 지속적으로 증가하는 경향을 보였다. DIP의 경우, 초기 0.020mg/L에서 5일차 0.120mg/L로 급격히 증가하였으나, 이후 20일차 0.080mg/L까지 지속적으로 감소하는 경향을 나타냈다. DOP의 경우, 초기 0.019mg/L에서 20일차 0.073mg/L까지 증가하여 비중이 점차 증가하는 현상을 관찰하였다.

퇴적물의 공극수에서 검출된 인의 농도 분포를 살펴보면, 총 인의 경우 변동성을 보이며 전체적으로 감소하는 경향을 나타내었으며, 초기 T-P 농도 0.296mg/g에서 20일차 0.210mg/g으로 관찰되었다. 무기인의 경우도 총 인과 유사한 감소하는 경향을 보이며, 초기 0.257mg/g에서 20일차 0.159mg/g으로 감소함을 나타냈다. 총 인에서 무기인이 차지하는 비율은 약 80%에 가까우며, 퇴적물의 공극수에 존재하는 유기인은 15일차를 제외하면 거의 변동이 없는 것으로 나타났다.

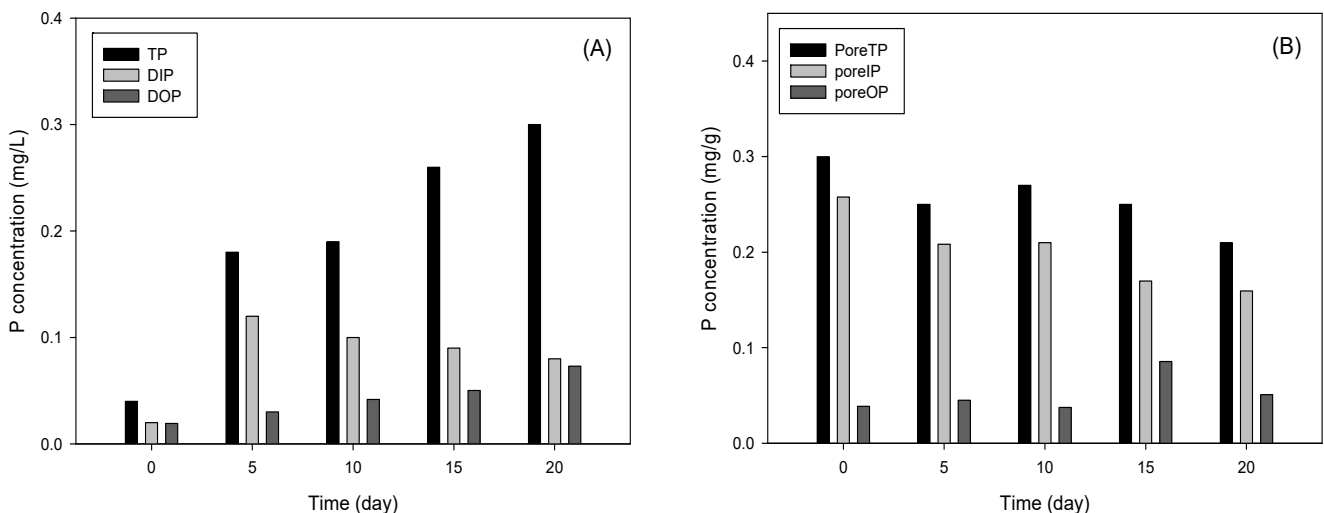


Figure 6. The profile of T-P, DIP, DOP in (A) overlying water and (B) Sediment pore water.

수층에서의 총 인이 시간에 따라 지속적인 증가를 보였으나, 용존 무기인의 감소를 동반하는 현상은 수층으로 용출되는 무기인이 증식하는 플랑크톤에 의해 섭취되어 유기인의 형태로 축적되는 것을 의미한다(Chapra, 2008). 또한 DOP가 초기에 비해 증가하는 현상도 유기인이 증가함에 따라 수층에 용존되는 유기인이 늘어남을 뒷받침하는 것으로 보인다. 퇴적물의 공극수에 존재하는 인산염이 감소하는 경향은 수층과의 농도기울기로 인한 확산현상이 퇴적물-수층 계면을 통해 발생하는 것으로 실험기간 동안 지속적인 인산염의 용출이 이뤄진 것으로 보인다(Boström *et al.*, 1988). 그 중, 농도차가 가장 심한 0~5 일 구간에 확산이 가장 크게 발생하였으며, 15~20일에서는 평형을 이루며 용출율이 감소한 것으로 판단된다. 이러한 현상은 퇴적층에서 소모되는 산소로 인해 혐기화가 진행됨에 따라, 수층의 용존 산소가 감소하게 되어 수층으로 인산염의 용출이 발생하는 것으로 보인다(Bostrom, 1982). 또한, 용출에 의한 DIP의 공급은 식물플랑크톤의 성장을 촉진시키며, 저층에 축적되는 유기물은 다시 유기물 분해에 산소를 소모 하는 순환현상이 지속될 전망으로 나타난다.

5. 미생물 군집분석

실험 20일차 시점에서 PCR-DGGE 분석을 통해 반응조의 퇴적물 표층으로부터 추출한 시료에 존재하는 미생물의 군집분포 조사결과를 Table 2.에 나타내었다. DNA 시퀀스와 높은 일치율을 가진 종으로 *Shewanella sp.*, *Klebsiella sp.*와 같은 heterotrophic anaerobes와 *Ferrimonas sp.*, *Pseudomonas sp.* 같은 Fe(III) reducing bacteria(FeRB) 등이 발견되었다. *Pseudomonas sp.*의 특성은 *Shewanella putrefaciens* group에 속하며, 수소분자의 산화를 통해 철을 환원시키는 역할을 하는것으로 알려져 있다. *Shewanella sp.*는 혐기성 성장으로 철 또는 망간을 환원시킨다. 주로 전자수용체로 산소, 철(III), 망간(IV) 등을 사용하며, 질산염이나 황과 같은 다른 성분도 활용 가능한 것으로 알려져 있다(Nealson and Saffarini, 1994). *Klebsiella sp.*는 혐기성 균으로 글루코오스를 탄소 또는 암모니아원으로 사용하여 성장한다. *Ferrimonas sp.*의 경우 철(III) 환원과 함께 alkaline phosphatase에 양성인 특징을 가진다. 이렇듯 퇴적물에서의 낮은 ORP와 혐기화로 인해 Figure 7.의 선명한 DGGE 밴드에서 혐기성 미생물이 우점종으로 검출되었으며, 다양한 금속 산화물을 전자수용체로 사용하는 환원균의 활동으로 인해 퇴적물에는 환원성 물질이 많이 생성된 것으로 보인다. 따라서, 이러한 혐기성 환원균에 의해 환원된 철 결합물은 수층으로 영양염을 용출시킬 뿐만 아니라 재산화로 인해 산소를 소모하여 수층의 산소수지를 악화시킬 가능성이 있는 것으로 판단된다.

Table.2 Base sequences of 16S rDNA read from DGGE band

DGGE band	Description	Identity (%)	NCBI accession no.
A1	<i>Klebsiella sp.</i>	90 %	DQ103760.1
A2	<i>Shewanella sp.</i>	84 %	MG694255.1
A3	<i>Ferrimonas sp.</i>	84 %	LC114012.1
A4	<i>Pseudomonas sp.</i>	91 %	KF157638.1

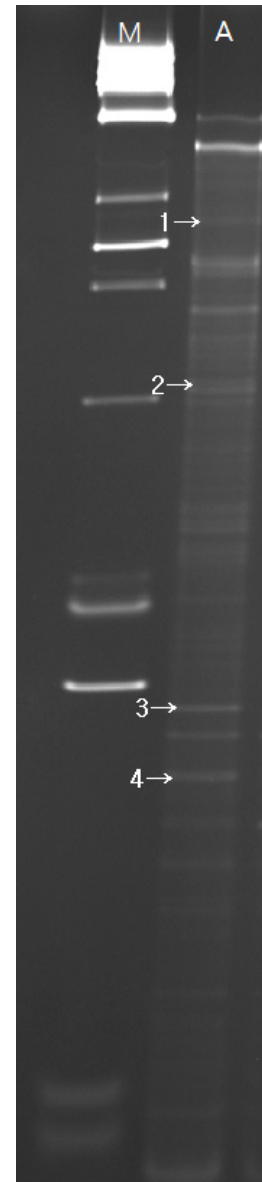


Figure 7. Denaturing gradient gel electrophoresis (DGGE) analysis of surface sediment at 20 day.

감사의 글

이 논문은 2017년 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국 연구재단의 기초연구사업(2017R1A2B4008720)와 BK21 plus 프로그램으로 수행되었음에 감사드립니다.

REFERENCES

- Belanger, T.V.(1981) Benthic oxygen demand in lake Apopka, Florida. *Water Research* 15(2): 267-274.
- Bostrom, B.(1982) Phosphorus release from lake sediment. *Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limn.* 18: 5-59.
- Boström, B., J.M. Andersen, S. Fleischer and M. Jansson(1988) Exchange of phosphorus across the sediment-water interface. *Hydrobiologia* 170: 229-244.
- Brewer, W.S., A. Abernathy and M. Paynter(1977) Oxygen consumption by freshwater sediments. *Water Research* 11(5): 471-473.
- Chapra, S.C.(2008) *Surface water-quality modeling*. Waveland press.
- Edberg, N. and B.V. Hofsten(1973) Oxygen uptake of bottom sediments studied in situ and in the laboratory. *Water Research* 7(9): 1285-1294.
- Gelda, R.K., M.T. Auer and S.W. Effler(1995) Determination of sediment oxygen demand by direct measurement and by inference from reduced species accumulation. *Marine and Freshwater Research* 46(1): 81-88.
- Golterman, H.(1977) Sediments as a source of phosphate for algal growth. *Interactions between Sediments and Fresh Water; Proceedings of an International Symposium*.
- Hatch, J. and J. Leventhal(1992) Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, USA. *Chemical Geology* 99(1-3): 65-82.
- Hu, W., W. Lo, H. Chua, S. Sin and P. Yu(2001) Nutrient release and sediment oxygen demand in a eutrophic land-locked embayment in Hong Kong. *Environment International* 26(5-6): 369-375.
- Hyun, J.(2005) Significance of Dissimilatory Fe (III) reduction in organic matter oxidation and bioremediation of environmental contaminants in anoxic marine environments. *The Sea* 10(3): 145-153. (in Korean with English abstract)
- Lee, Y., E. Choi, M. Park and S. Park(1992) Determination of dissolved oxygen change caused by aquatic plant and sediment: A stream model approach. *Korea J. Limnol.* 25: 215-223. (in Korean)
- Murray, L. and R.L. Wetzel(1987) Oxygen production and consumption associated with the major autotrophic components in two temperate seagrass communities. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 38: 231-239.
- Nealson, K.H. and D. Saffarini(1994) Iron and manganese in anaerobic respiration: environmental significance, physiology, and regulation. *Annual Review of Microbiology* 48(1): 311-343.
- Phelps, E.B. and H. Streeter(1958) A study of the pollution and natural purification of the Ohio River.
- Ruttenberg, K., N. Ogawa, F. Tamburini, R. Briggs, N. Colasacco and E. Joyce(2009) Improved, high-throughput approach for phosphorus speciation in natural sediments via the SEDEX sequential extraction method. *Limnology and Oceanography: Methods* 7(5): 319-333.
- Ruttenberg, K.C. and R.A. Berner(1993) Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margin environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57(5): 991-1007.
- Ruttenberg, K.C.(1992) Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. *Limnology and Oceanography* 37(7): 1460-1482.
- Stookey, L.L.(1970) Ferrozine---A new spectrophotometric reagent for iron. *Analytical Chemistry* 42(7): 779-781.
- Viollier, E., P. Inglett, K. Hunter, A. Roychoudhury and P. Van Cappellen(2000) The ferrozine method revisited: Fe (II)/Fe (III) determination in natural waters. *Applied Geochemistry* 15(6): 785-790.
- Walker, R.R. and W.J. Snodgrass(1986) Model for sediment oxygen demand in lakes. *Journal of Environmental Engineering* 112(1): 25-43.
- Wang, W.(1980) Fractionation of sediment oxygen demand. *Water Research* 14(6): 603-612.
- Wang, W.(1981) Kinetics of sediment oxygen demand. *Water Research* 15(4): 475-482.
- Watanabe, F.T. and S. Olsen(1962) Colorimetric determination of phosphorus in water extracts of soil. *Soil Science* 93(3): 183-188.