

퇴적물에서 금속 이온 거동에 미치는 습지 식물의 영향에 관한 모델 연구

최정현[†]

이화여자대학교 공과대학 환경공학과

A Modeling Approach: Effects of Wetland Plants on the Fate of Metal Species in the Sediments

Jung Hyun Choi[†]

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

(Received 28 July 2008, Accepted 21 August 2008)

Abstract

A mathematical model was developed to understand how the presence of plants affects vertical profiles of electron acceptors, their reduced species, and trace metals in the wetland sediments. The model accounted for biodegradation of organic matter utilizing sequential electron acceptors and subsequent chemical reactions using stoichiometric relationship. These biogeochemical reactions were affected by the combined effects of oxygen release and evapotranspiration driven by wetland plants. The measured data showed that SO_4^{2-} concentrations increased at the beginning of the growing season and then gradually decreased. Based on the measured data, it was hypothesized that the limitation of the solid phase sulfide in direct contact with the roots may result in the gradual decrease of SO_4^{2-} concentrations. With the dynamic formulation for the limitation of the solid phase sulfide, model simulated time variable sulfate profiles using published model parameters. Oxygen release from roots produced divalent metal species (i.e. Cd^{2+}) as well as oxidized sulfur species (i.e. SO_4^{2-}) in the sediment pore water. Evapotranspiration-induced advection increased flux of divalent metal species from the overlying water column into the rhizosphere. The increased divalent metal species were converted to the metal sulfide with sufficient FeS around the rhizosphere, which contributed to the decrease of bioavailability and toxicity of divalent metal activity in the pore water. Since the divalent metal activity is a good predictor of the metal bioavailability, this model with a proper simulation of solid phase sulfide plays an essential role to predict the dynamics of trace metals in the wetland sediments.

keywords : Plants, Solid phase sulfide, Trace metals, Wetland sediments

1. 서론

퇴적물에 함유된 오염물질의 거동은 이송(Advection)과 확산(Dispersion), 흡착(Adsorption)과 탈착(Desorption), 용해(Dissolution)와 침전(Precipitation), 그리고 미생물에 의한 유기물 분해과정(Biodegradation) 등과 같은 물리적·화학적, 생물학적 작용들에 영향을 받는다. 미생물에 의한 유기물 분해과정은 일련의 전자수용체(NO_3^- , Iron Oxides, SO_4^{2-})를 사용하여 환원된 물질을 만들게 되고, 환원된 물질들은 퇴적물 내 산소와 만나게 되면 다시 전자수용체로 전환되어 유기물 분해에 사용되어지게 된다. 퇴적물내 오염물질의 거동을 파악하기 위해서는 전자수용체와 이들이 환원된 물질의 농도 분포를 적절히 파악하는 것이 필요하다(박석순, 1995; 최정현과 박석순, 2005).

식물이 존재하고 있는 습지의 퇴적물은 식물의 성장 및 사멸에 수반되는 다양한 반응기작들에 영향을 받게 된다.

습지의 식물은 혐기성 상태의 퇴적물에서 생존하기 위하여 공기중의 산소를 뿌리로 이동시켜 뿌리의 호흡을 도와주고 있다. 이동된 산소의 일부는 뿌리 주변 퇴적물로 방출되어 혐기성 퇴적물의 유기물 분해에 사용되었던 환원된 물질들을(NH_4^+ , Fe^{2+} , HS^-) 산화시키기도 하고 식물 성장을 저해하는 물질들을 무해화시키기도 한다(Armstrong, 1979; Dacey, 1980; Mendelssohn et al., 1995; Sorrell, 1999). 또한 식물은 증발산작용(evapotranspiration)에 의해 지표수 및 지표수에 포함된 용존 물질을 근권(rhizosphere)으로 이동시킴으로써 퇴적물 내 오염물질의 거동을 가속화시킨다(El-Shatnawi and Makhadmeh, 2001; Xu et al., 2004). 그 외에도 담수 습지의 식물은 사멸시 사체에 포함된 유기황이 분해되면서 지표수에 SO_4^{2-} 의 농도를 증가시킨다(Lefroy et al., 1994; Wind and Conrad, 1995). 지표수에 존재하고 있는 SO_4^{2-} 는 퇴적물 내부로 침투되어 퇴적물내 유기물을 분해시키는 미생물의 전자 수용체로 사용되어지고(Urban et al., 1994), 전자 수용체로 사용된 SO_4^{2-} 는 퇴적물 속 철 화합물과 결합하여 FeS나 pyrite(FeS_2)와 같은 물질을 침전시키게 된다(Berner, 1984; Howarth and Jørgensen, 1984). 퇴

[†] To whom correspondence should be addressed.
jchoi@ewha.ac.kr

적물 속에 존재하는 환원된 상태의 황은 공극수에 2가의 금속 이온이 존재할 경우 금속 이온과 결합하여 불용성의 침전물을 형성하기 때문에 퇴적물 속에 존재하는 금속의 생물이용성이나 독성을 조절하게 된다(Emerson et al., 1983; Di Toro et al., 1990; Huerta-Diaz et al., 1998).

이와 같이 습지 식물은 지표수 및 퇴적물에 존재하는 물질의 이동 및 생지화학적 반응들에 영향을 주게 되고, 더 나아가 2가의 금속 이온의 생물이용성 및 독성을 조절하게 된다. 따라서 본 논문에서는 식물이 존재하는 습지 퇴적물에서 일어나는 다양한 생물화학적 반응을 정량화하는 수치 모델을 개발하고 개발된 모델을 실측자료에 적용하여 모델의 사용된 반응기작과 수치해법의 타당성을 검토하고자 한다. 이를 바탕으로 자연친화적인 오염물질 관리방안으로 제시되고 있는 습지의 퇴적물이 지표수에 존재하고 있는 금속 오염물질들의 이동 및 생물이용성에 미치는 영향을 예측해 보고자 한다.

2. 연구방법

2.1. 모델식

현장 실험을 통해 Choi 등(2006)은 식물이 존재하는 퇴적물에서 초기 성장기간에 관찰되었던 높은 SO_4^{2-} 농도가 그 이후로 점점 낮아지는 현상을 측정하였다. 식물의 성장기간 동안 퇴적물의 공극수가 높은 SO_4^{2-} 농도를 나타내는 것은 식물이 공기 중의 산소를 근권으로 이동시켜 식물뿌리 주변에 존재하고 있는 sulfide를 산화시킨 결과라고 판단된다. 하지만 성장기간 초기에 증가된 SO_4^{2-} 농도가 이후 성장기간 동안 줄어드는 것으로부터 식물뿌리 주변에 SO_4^{2-} 농도의 지속적인 증가를 방해하는 요소가 있음을 알 수 있다.

퇴적물에 존재하는 sulfide는 대부분 iron monosulfide와 iron bisulfide의 형태로 존재하며 Iron monosulfide와 같이 반응성이 좋은 sulfide를 총칭하여 AVS(Acid Volatile Sulfide)라 한다(Di Toro et al., 1990). AVS는 공극수의 움직임에 영향을 받지 않는 고체 상태의 물질로, 식물 뿌리에서 방출된 산소가 뿌리 주변에 존재하고 있는 미량의 AVS를 산화시키게 되면 고체 상태의 AVS는 더 이상 뿌리 주변으로 공급되어질 수 없게 된다. 따라서 식물 뿌리 주변에 존재하고 있는 AVS의 제한성이 공극수의 SO_4^{2-} 농

도의 지속적인 증가를 방해하는 주된 요소가 될 수 있다는 가설을 만들게 되었다. 식물 뿌리 주변에 존재하고 있는 AVS의 제한성이 식물이 존재하고 있는 퇴적물의 공극수가 성장기간 초기에 높은 SO_4^{2-} 농도를 보이다가 그 이후 SO_4^{2-} 농도가 점점 줄어드는 현상을 유발하는지를 알아보기 위하여 수학적 모델을 만들었다. 그 모델에서는 식물 뿌리에서 방출된 산소가 제한된 AVS를 산화시키고 나면 유기물 분해와 환원된 전자 수용체를 산화시키는데 활발히 사용되므로 뿌리에서 멀리 떨어져 있는 AVS를 산화시키지 못한다고 가정하였고, 금속 오염물질들의 이동 및 생물이용성을 모의하기 위하여 Cd를 대상금속으로 선택하였다.

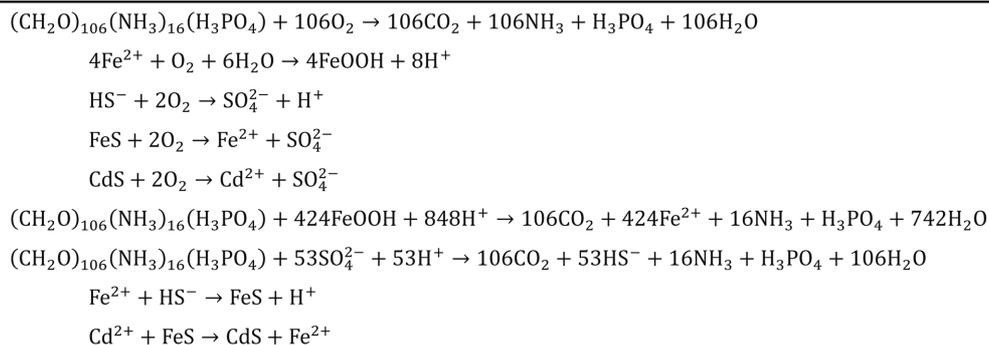
퇴적물에서 일어나는 생물화학적 반응들은 수체로부터 퇴적된 고형유기물(Particulate Organic Matters)이 가수분해 반응(Hydrolysis)이나 발효반응(Fermentation)을 통해 분자량이 비교적 적은 용존유기물(Dissolved Organic Matters)로 분해되는 과정으로부터 시작된다. 퇴적물에서 일어나는 생물화학적 반응들은 용존물질의 흡착 및 탈착, 용해, 침전(Precipitation), 그리고 함유된 물질의 종류에 따라 여러가지 미생물 반응이 있으며, 본 연구에서는 퇴적물의 산화환원력을 변화시키는 미생물의 유기물 분해에 따른 전자수용체와, 그리고 분해과정에서 생성되는 환원물질의 수직적 분포 및 식물의 작용이 미치는 영향을 시뮬레이션 하고자 하였다. 습지의 수생 식물은 공기중의 산소를 뿌리로 이동시켜 뿌리 주변 토양의 산화환원력을 변화시키고, 증발산작용을 통해 잃어버린 수분을 공극수를 통해 공급받기 때문에 퇴적물 내부로 이동하는 지표수의 양과 속도를 증대시키게 되므로 이러한 식물의 작용을 모델에서 표현하고자 하였다. 또한 성장기간 동안 퇴적물 공극수의 SO_4^{2-} 농도 변화를 유발한다고 생각되는 식물 뿌리 주변에 존재하고 있는 AVS의 제한성을 다음과 같이 표현하였다.

$$C'_{AVS} = f \cdot C_{AVS} - C_{Oxy_AVS} + f \cdot C_{Prod_AVS} \quad (1)$$

여기서, C_{AVS} 는 AVS의 농도, C'_{AVS} 는 뿌리 주변에 존재하고 있는 AVS의 농도, f 는 뿌리 주변에 존재하고 있는 AVS의 이용 가능 정도(0~1), C_{Oxy_AVS} 와 C_{Prod_AVS} 는 각각 산화되어지고 생성되어지는 AVS의 농도이다.

퇴적물에 서식하는 미생물이 전자 수용체를 이용하여 유

Table 1. Biogeochemical reactions included in the model



기물을 분해하는 반응들은 Redfield(1958)에 의하여 제안된 유기물 분자의 화학식을 사용하여 양론(Stoichiometry)적으로 표현될 수 있다(Table 1).

모델식은 산출되는 물질이 용존물질(O₂, Fe²⁺, SO₄²⁻, HS⁻, Cd²⁺) 또는 고형물질(Organic Matter, FeOOH, FeS, CdS)에 따라 이동과 혼합과정에서 차이가 난다. 용존물질의 경우 공극수가 아래로 침투하는 현상(Infiltration) 및 식물의 증발산작용에 의한 침투현상에 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. 용존성물질에, C_i^d 대한 지배 방정식은 다음과 같이 이동현상과 생화학적 반응현상으로 표현되어질 수 있다.

$$\frac{d}{dt} [\emptyset C_i^d] = -\frac{d[\emptyset V C_i^d]}{dz} + \frac{d}{dz} \left[D_i \frac{d\emptyset C_i^d}{dz} \right] \pm \sum R_i \quad (2)$$

여기서 C_i^d는 용존성 물질 i의 농도, t는 시간, ∅는 퇴적물의 공극률, V는 공극수의 침투 속도, Z는 수체와 퇴적물이 만나는 면(Surface Water Interface, SWI)에 수직 방향으로 퇴적물의 깊이, D는 확산계수, ∑R_i는 물질 i의 생성과 소모에 관계하는 반응속도들의 합이다.

고형물질은 움직임이 없다고 가정하였으므로, 용존성물질에, C_i^s 대한 지배 방정식은 다음과 같이 표현되어질 수 있다.

$$\frac{d}{dt} [(1 - \emptyset) C_i^s] = \pm \sum R_i \quad (3)$$

용존물질과 고형물질의 지배 방정식은 반응 속도식들에 의해 서로 연결되어 있으며, 퇴적물의 공극률은 깊이 방향으로 일정하다고 가정하였다.

퇴적물에서 미생물에 의한 유기물 분해 반응은 Monod 반응식을 이용하여 간단히 표현되어질 수 있다. 전자 수용체, C_{eA}, 를 이용하여 유기탄소, C_C, 를 분해하는 생물학적 반응속도는 다음과 같이 표현되어진다.

$$R_C^{eA} = -\chi_{eA} \mu_{meA} \left(\frac{C_{eA}}{K_{seA} + C_{eA}} \right) \left(\frac{C_C}{K_{seA,C} + C_C} \right) \quad (4)$$

여기서 χ_{eA}는 지표상수(전자 수용체가 사용되어지면 1, 그렇지 않으면 0), μ_{meA}는 주어진 전자 수용체가 이용되었을 경우 최대 유기탄소 분해 속도, 그리고 K_{seA}는 주어진 전자 수용체에 대한 반포화 상수, K_{seA,C}는 주어진 전자 수용체가 사용되었을 경우 유기물에 대한 반포화 상수이다.

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

$$R_{eA} = \alpha_{eA} R_C^{eA} = -\alpha_{eA} \chi_{eA} \mu_{meA} \left(\frac{C_{eA}}{K_{seA} + C_{eA}} \right) \left(\frac{C_C}{K_{seA,C} + C_C} \right) \quad (5)$$

여기서 α_{eA}는 1 몰(mole)의 유기탄소를 분해하는데 필요한 주어진 전자 수용체의 몰 수를 나타낸다(Table 1). 지표상수 χ_{eA}에 대한 한계 농도는 주어진 전자 수용체의 농도가 한계 농도 이하로 줄어든 경우 열역학적으로 이용 가능한 전자수용체가 순차적으로 사용되어짐을 의미한다.

유기물 분해 반응에서 발생하는 환원물질들(i.e. Fe²⁺, HS⁻)은 공극수를 통하여 산소층으로 확산되어져서 다시 전자수용체(i.e. FeOOH, SO₄²⁻)로 이용되는 순환과정을 이루게 된다. 용존된 환원물질 i가 산화체 j에 의하여 산화되어지는 반응속도는 다음과 같이 2차 반응식으로 표현되어진다.

$$R_i^j = \mu_{j,i} C_j \cdot C_i \quad (6)$$

여기서 μ_{j,i}는 2차 반응 속도상수이다.

퇴적물에서 금속은 sulfide와 결합하여 침전현상을 일으키는 데 다음과 같이 1차 반응식으로 표현되어진다.

$$R_p = \mu_{MeS} (C_{Me} C_S - K_{sp,MeS}) \quad (7)$$

여기서 μ_{MeS}는 금속황화물 침전속도, C_{Me}와 C_S는 각각 금속과 sulfide의 농도, K_{sp,MeS}는 금속황화물의 용해도이다.

이와 같은 반응 속도식들을 계산하기 위하여 사용되어진 계수값들은 Table 2에 정리되어져 있다.

식물은 뿌리를 통하여 주변 토양으로 산소를 방출시키고 증발산작용으로 잃어버린 수분을 흡수하기 때문에 식물의 작용이 퇴적물 내 용존물질 및 고형물질에 미치는 영향을 모델에 반영하기 위해서는 식물 뿌리의 위치 및 분포에 대해 정의하는 것이 필요하다. 현장실험을 통해 뿌리 밀도가 최대인 지점이 땅속 10 cm 정도임을 관찰하였으므로, 깊이 10 cm 주변으로 분포하고 있는 뿌리의 밀도를 다음의 식으로 표현하였다.

$$W(Z) = \cos \left[\pi \left(\frac{Z}{Z_{rhiz}} - 1 \right) \right] \quad (8)$$

여기서 Z_{rhiz} 가장 최대의 뿌리 밀도가 위치하고 있는 깊이이고, 위의 식은 뿌리가 존재하고 있다고 생각되는 깊이 $\left(\frac{1}{2} Z_{rhiz} \leq Z \leq \frac{3}{2} Z_{rhiz} \right)$ 에서만 유효하다.

식물 뿌리에서 방출되는 산소의 양은 뿌리의 분포 상태에 따라 달라지므로 이는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\text{Oxyrelease}(Z) = \delta \times \frac{a}{Z_{rhiz}} \times \text{Oxyload} \times W(Z) \quad (9)$$

Table 2. Key biotic/abiotic reaction parameters used in the simulation

Parameter	Value	Values in literature ⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾
Maximum specific growth rate [year ⁻¹]		
Electron acceptor is O ₂	0.1	4.3 × 10 ⁻⁴ ~ 4.0
Fe(III)	0.032	5.0 × 10 ⁻⁴ ~ 3.2 × 10 ⁻²
SO ₄ ²⁻	0.017	1.7 × 10 ⁻² ~ 1.8
Threshold concentration for indicator χ_{eA} [μ M]		
O ₂	0.5	0.5
Fe(III)	90	5.0 ~ 90
SO ₄ ²⁻	15	15
Half-saturation constant [μ M]		
Organic carbon	100	20 ~ 100
Fe(III)	1	1 ~ 2
SO ₄ ²⁻	10	10
Second-order rate coefficients for the reactions		
Fe ²⁺ oxidation by O ₂	2.1 × 10 ¹	2.1 × 10 ¹
HS ⁻ oxidation by O ₂	2.0 × 10 ⁻¹	2.0 × 10 ⁻¹
FeS oxidation by O ₂	3.0 × 10 ⁻¹	3.0 × 10 ⁻¹
CdS oxidation by O ₂	3.4 × 10 ⁻¹	-
FeS formation	3.65 × 10 ²	3.65 × 10 ²
CdS formation	3.65 × 10 ⁴	-

(1) Smith and Jaffé (1998); (2) Abrams and Loague (2000); (3) Jaffé et al. (2001); (4) Wijsman et al. (2002); (5) Wang et al. (2003)

여기서 δ 는 지표함수 (근권($\frac{1}{2}Z_{rhiz} \leq Z \leq \frac{3}{2}Z_{rhiz}$) 내에 서는 1, 그 외의 구간에서는 0), a 는 표준화 상수 [$a = \frac{\pi}{2}$], Oxyload는 습지 식물에 의한 퇴적물 단위 면적당 산소 방출량이다. 표준화 상수는 근권 구간에서 Oxyrelease함수를 적분하면 Oxyload가 도출되도록 설정하여 식물 뿌리에서 방출되는 산소가 퇴적물에서 뿌리의 분포 상태에 따라 적절히 배분되도록 하였다.

습지 식물은 증발산작용에 의해 퇴적물 내부로 이동하는 지표수의 양과 속도를 증대시키게 되므로 깊이에 따른 공극수의 침투 속도를 변화시키게 된다. 이러한 식물의 작용을 다음과 같이 표현하였다.

$$\text{if } \left(Z < \frac{1}{2}Z_{rhiz} \right) \text{ then } V(Z) = V_{inf} + ET \quad (10)$$

$$\text{if } \left(\frac{1}{2}Z_{rhiz} < Z < \frac{3}{2}Z_{rhiz} \right) \text{ then } V(Z) = V_{inf} + ET \int_{\frac{1}{2}Z_{rhiz}}^Z W(Z) \quad (11)$$

$$\text{if } \left(Z > \frac{3}{2}Z_{rhiz} \right) \text{ then } V(Z) = V_{inf} \quad (12)$$

여기서 V_{inf} 는 공극수 침투 속도, ET는 연간 총 증발산양이다.

2.2. 수치해 개요

앞에서 설명한 일반식들을 이용하여 퇴적물에서 일어나는 유기물 분해과정과 전자 수용체의 변화(Table 1)를 9개의 미분방정식으로 표현할 수 있다. 수치해석적인 방법으로 미분방정식의 해를 구하는데 있어서 가장 문제가 되는 부분이 Monod 반응식에 포함되어 있는 비선형성(nonlinearity)이다. 이러한 비선형성을 제거하기 위하여 지배 방정식을 이동 부분과 반응 부분으로 나누고, 각각의 시간 단계(time step)에서 Monod 반응식을 포함하는 반응 부분을 반복(iteration) 하는 방법을 사용하였다(Hunter et al., 1998; Park and Jaffé, 1996).

$$\begin{aligned} \frac{C_i^{n+1,m+1} - C_i^n}{\Delta t} = & -\frac{V}{2\Delta Z} \left[\frac{(C_{i+1}^n - C_{i-1}^n) + (C_{i+1}^{n+1,m+1} - C_{i-1}^{n+1,m+1})}{2} \right] \\ & + \frac{D}{(\Delta Z)^2} \left[\frac{(C_{i+1}^n - 2C_i^n + C_{i-1}^n) + (C_{i+1}^{n+1,m+1} - 2C_i^{n+1,m+1} + C_{i-1}^{n+1,m+1})}{2} \right] \\ & + \frac{R_i^n + R_i^{n+1,m}}{2} \end{aligned} \quad (13)$$

여기서 R은 반응 부분, Δt 와 ΔZ 는 각각 시간과 공간의 증가분, n 은 시간 단계, m 은 반복 단계를 나타내는 변수이다.

3. 결과 및 고찰

모델의 타당성을 검토하기 위하여 지금까지 보고된 생물화학적 반응계수(Table 2) 및 입력계수(Table 3)에 기초하여 실측한 자료(Choi et al., 2006)에 모델 모의 결과를 비교하였다.

개발된 모델은 뿌리 주변에 존재하고 있는 AVS의 제한성이 퇴적물 공극수 SO_4^{2-} 농도의 지속적인 감소를 유발시킬 수 있음을 보여주었다(Fig. 1). 모델의 결과는 생장기간 초기인 5월 6일에 퇴적물 공극수가 높은 SO_4^{2-} 농도를 보이다가 6월 28일에 다시 감소하는 것을 잘 모의하고 있다. 이 결과로서 뿌리 주변에 존재하고 있는 고체 상태의 AVS의 이용가능성이 퇴적물 공극수의 SO_4^{2-} 농도를 조절하는 요인이 될 수 있음을 알 수 있다.

깊이에 따른 전자수용체의 분포를 살펴보면 SO_4^{2-} 는 식물의 생장 기간 동안 감소하는 반면 Fe^{3+} 는 증가함을 알 수 있다(Fig. 2). 이러한 전자수용체들은 퇴적물에 존재하는 미생물이 유기물을 분해할 때 사용되어 환원상태로 존재하게 되며, 환원된 물질의 분포는 생장 기간 동안 Fig. 3과 같이 변화함을 알 수 있다. 뿌리 주변에 존재하고 있는 AVS의 양이 한정되어 있으므로 AVS의 산화에 의해 발생하는 Fe^{2+} 도 SO_4^{2-} 와 마찬가지로 시간에 따라 점점 감소하는 경향을 보인다. 식물 뿌리에서 방출되는 산소는 식물의 생장 기간 동안 지속적으로 퇴적물에 공급되므로 한정된 양의 AVS가 산화된 이후에는 Fe^{2+} 산화에 관여하게 되어 Fe^{3+} 의

Table 3. Conditions used in the model simulation

Domain length [cm]	80
Infiltration velocity [$\frac{cm}{yr}$]	15.0
Porosity	0.6
Oxygen load in the rhizosphere [$\frac{\mu mol O_2}{cm^2 \cdot yr}$]	780
Evapotranspiration [$\frac{cm}{yr}$]	250
Molecular diffusion coefficient* [$\frac{cm^2}{yr}$]	
Fe^{2+}	226.74
SO_4^{2-}	545.57
HS^-	337.44
Cd^{2+}	226.11
Concentration in the surface water [$\frac{\mu mol}{l}$]	
O_2	150
Fe^{2+}	0
SO_4^{2-}	500
HS^-	0
Cd^{2+}	50
Initial concentration [$\frac{\mu mol}{cm^3}$]	
FeS	100
CdS	10

* Li and Gregory (1974)

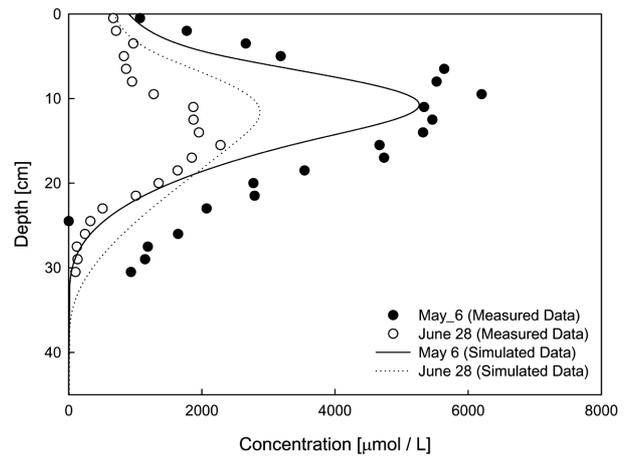


Fig. 1. Comparison of sulfate profiles between simulated results and field measurements. Measured data were obtained from Choi et al. (2006).

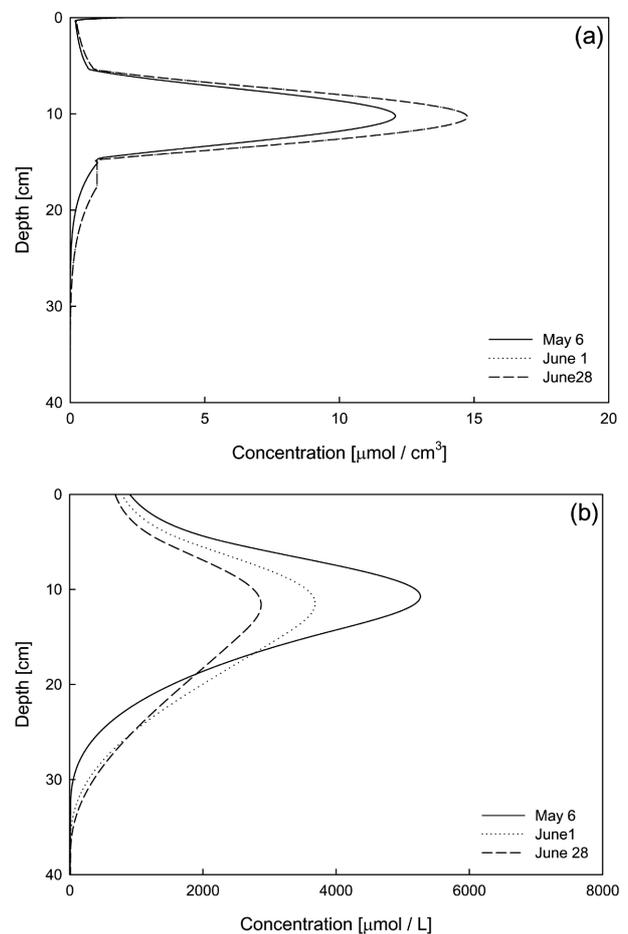


Fig. 2. Simulated results of electron acceptors. (a) Fe^{3+} , (b) SO_4^{2-}

농도가 지속적으로 증가하게 됨을 알 수 있다.

퇴적물에 존재하고 있는 AVS가 Cd의 독성을 조절하는 기작에 대해서는 Di Toro 등(1990)에 의하여 규명되어졌다. 그에 따르면 퇴적물에 존재하는 FeS는 다음과 같이 수용액 상태의 sulfide와 평형상태로 존재하고 있다.

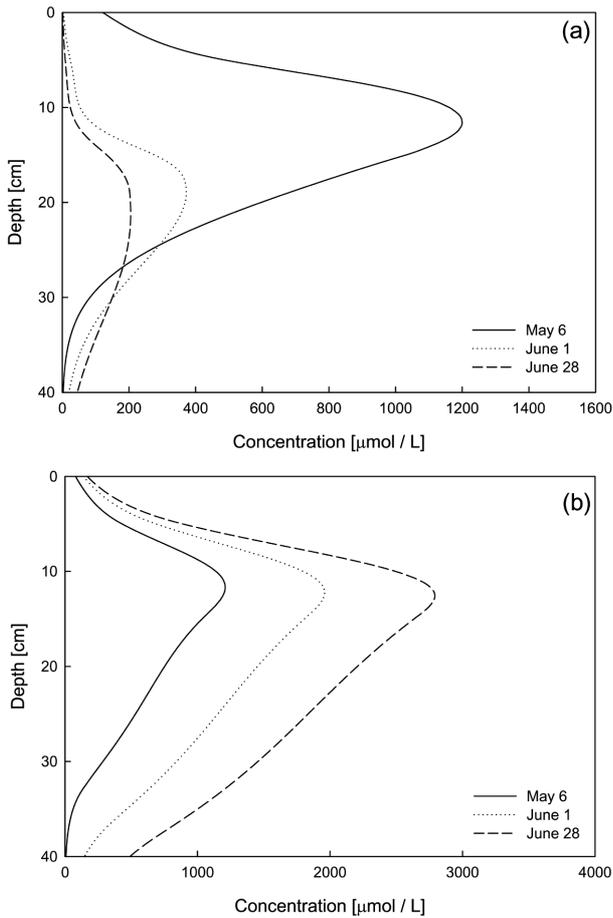
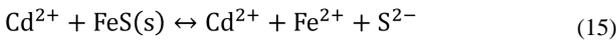


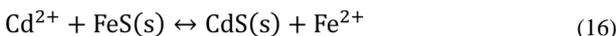
Fig. 3. Simulated results of reduced species. (a) Fe²⁺, (b) HS⁻



여기에 수용액 상태의 Cd이 첨가되면 다음과 같은 평형 상태에 도달하게 된다.



첨가되는 Cd의 농도가 증가하여 Cd²⁺와 S²⁻ 농도의 곱이 CdS의 solubility product를 넘어서게 되면 CdS가 침전되게 된다. CdS는 FeS보다 용해성이 작기 때문에 CdS 침전이 생성됨에 따라 S²⁻ 농도가 낮아지면 FeS가 용해되게 된다. 이는 다음과 같이 표현될 수 있다.



이와 같은 반응에 의하여 수용액상의 Cd²⁺는 CdS로 고형화 되어지므로 생물이용성과 독성을 나타내지 않게 된다.

퇴적물에 존재하고 있던 CdS는 식물 뿌리에서 방출되는 산소에 의해 재산화되어 공극수내 Cd²⁺의 농도를 증가시키게 된다(Fig. 4). 뿌리 주변에 존재하고 있는 CdS는 제한되어 있으므로 시간 변화에 따른 공극수내 Cd²⁺의 농도변화는 SO₄²⁻와 같이 점차적으로 줄어드는 것을 알 수 있다. 퇴

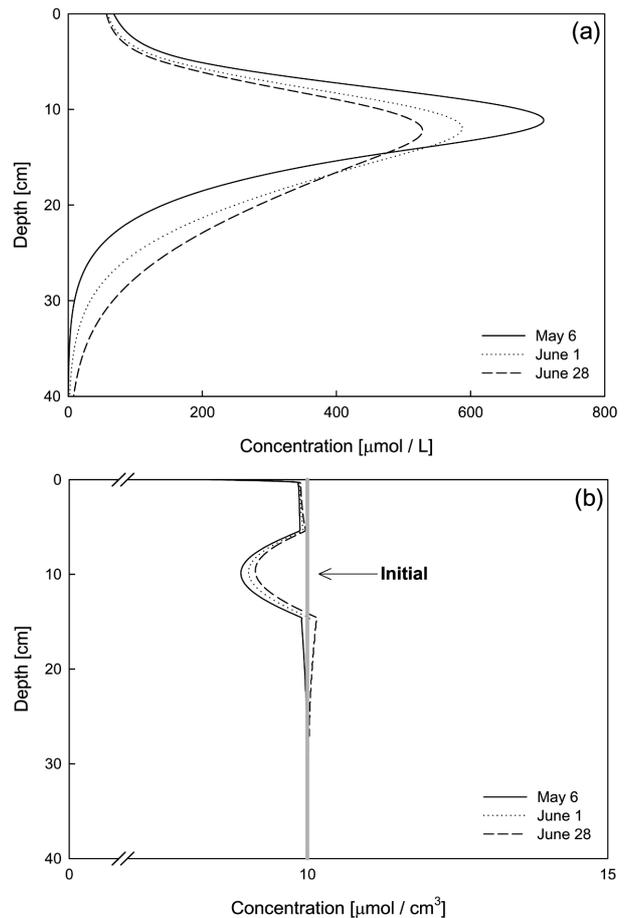


Fig. 4. Simulated results of (a) Cd²⁺ and (b) CdS.

적물 공극수로 용해된 Cd²⁺는 주변 퇴적물에 풍부하게 존재하고 있는 FeS와 결합하여 CdS로 다시 침전될 수 있다. 따라서 성장기간 초기에 증가하였던 Cd²⁺는 시간이 지남에 따라 점점 줄어들게 되고, 줄어들었던 CdS의 농도는 시간이 지남에 따라 점점 늘어남을 알 수 있다. 이 외에도 공극수내 Cd²⁺의 농도는 식물의 증발산작용에 의하여 증가되어질 수 있다. 식물은 증발산작용에 의하여 잃어버린 수분을 보충하기 위하여 뿌리 주변의 공극수를 흡수하게 되고, 이는 지표수가 뿌리 주변으로 이동하는 원동력이 된다. 따라서 식물이 존재하는 퇴적물의 경우 존재하지 않는 퇴적물보다 공극수의 움직임이 훨씬 활발해진다. 식물의 증발산작용에 의해 지표수에 존재하는 Cd²⁺가 퇴적물 내부로 활발히 이동되어 근권 주변에 쌓이게 되므로 근권 주변의 Cd²⁺의 농도를 증가시키게 된다.

식물의 존재가 퇴적물내 2가의 금속이온 거동에 장기적으로 미치는 영향을 예측하기 위하여 식물의 성장기간을 5개월(4~8월)로 가정한 후 1년간 모델 모의를 한 결과를 0.2년 간격으로 나타내었다(Fig. 5). 성장기간 초기 식물의 산소 방출과 증발산작용에 의해 증가된 Cd²⁺는 뿌리 주변에 존재하는 CdS가 소멸됨에 따라 급격히 감소하게 되고 성장기간 이후(0.42년)에는 증발산작용의 영향도 없으므로 퇴적물 내부로 이동하는 Cd²⁺의 양은 미미하게 된다. FeS와 CdS는 식물의 산소 방출에 의해 줄어들었다가 그

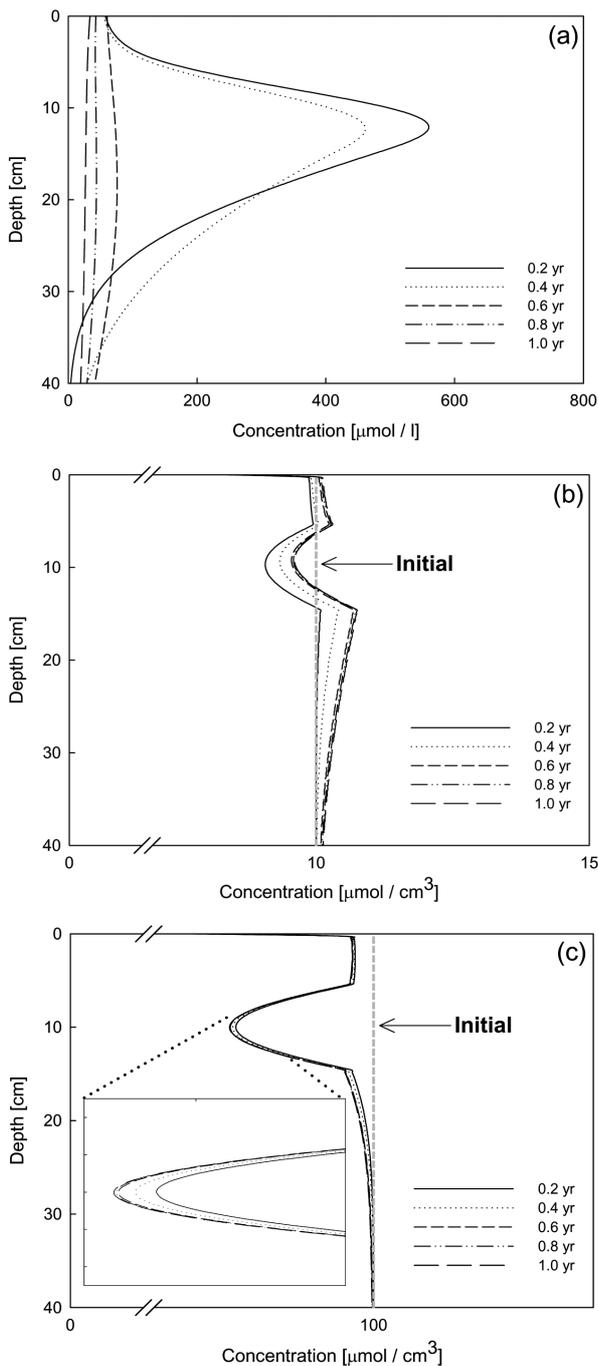


Fig. 5. Time evolution (0.2 yr < t < 1.0 yr) of (a) Cd^{2+} , (b) CdS , and (c) FeS .

이후 증가된 FeS 가 Cd^{2+} 와 결합하게 됨에 따라 FeS 는 점차적으로 줄어들고 CdS 는 점차적으로 증가하게 된다. 또한 CdS 는 근권 아래에서 증가하는 경향을 보이고 있으므로, 식물에 의해 새롭게 생성된 퇴적물내 CdS 는 장마나 홍수에 의해 생길 수 있는 퇴적물 표면의 교란 작용에도 영향을 받지 않음을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 식물이 존재하는 습지 퇴적물내 오염물질

의 거동을 파악하기 위하여 일련의 전자수용체를 사용한 유기물의 생물학적인 분해, 생성된 환원 물질의 산화반응, 물질의 이동과 확산과정, 그리고 식물의 성장과 사멸에 수반되는 반응기작들을 포함하는 수치모델을 개발하였다. 식물은 뿌리 주변 퇴적물에 산소를 방출하고, 증발산작용에 의해 퇴적물내 공극수의 움직임을 증진시키고, 사멸시 지표수의 SO_4^{2-} 농도를 증가시킴으로써 퇴적물의 생지화학적 반응들에 영향을 주게 된다. 또한 초기 성장기간에 관찰되었던 높은 SO_4^{2-} 농도가 그 이후로 점점 낮아지는 현장 실측 자료를 통하여 식물뿌리 주변에 존재하고 있는 고체 상태의 AVS 의 제한성이 퇴적물내 SO_4^{2-} 농도 변화 및 오염물질 거동에 영향을 줄 수 있다고 가정하였다. 문헌에 인용된 이송 및 확산계수, 생물화학적 반응계수, 식물의 산소방출 및 증발산 속도 등을 사용하여 모델을 보정한 결과, 개발된 모델은 증가된 공극수 SO_4^{2-} 농도가 감소되는 현상을 잘 모의하였다. 모델의 결과로부터 식물뿌리에서 방출된 산소는 공극수의 SO_4^{2-} 농도를 증가시킬 뿐만 아니라 sulfide와 결합하고 있는 금속 이온(Cd^{2+})의 농도도 증가시키게 되고, 시간에 따른 Cd^{2+} 의 농도변화도 SO_4^{2-} 와 같이 성장기간 초기에 증가된 후 점차적으로 감소하는 것을 알 수 있다. 뿌리와 접촉하고 있는 AVS 가 제한되어 있으므로 식물의 산소방출에 의한 공극수내 금속이온 농도의 증가가 훨씬 줄어들게 되고, 증가된 금속이온도 퇴적물에 풍부하게 존재하는 FeS 와 결합하여 불용성의 침전을 만들게 된다. 그 외에도 식물의 증발산작용은 지표수에 존재하는 Cd^{2+} 를 퇴적물 내부로 활발히 이동시키므로 근권 주변의 Cd^{2+} 의 농도를 증가시키게 된다. 이동된 Cd^{2+} 는 CdS 로 고정화되어지므로 퇴적물에서 Cd 의 독성과 생물이용성을 현저히 감소시키게 되고 고정화된 CdS 는 근권 아래에 쌓이게 됨으로써 공극수로 재용출될 가능성이 희소하게 된다.

수질오염을 제어하기 위한 자연 친화적인 방법으로 습지의 중요성이 부각되는 현시점에서 습지의 퇴적물이 지표수의 수질 변화와 수생태계에 미치는 영향에 관한 연구가 절실히 요구된다. 본 논문에서 제시한 수치모델은 식물이 존재하는 퇴적물에서 일어나는 물질 변화를 이해하고 지표수에 존재하는 미량 오염물질의 거동, 독성 및 생물이용성, 재용출 가능성 등을 예측하는데 유용하게 사용되리라 판단된다.

참고문헌

- 박석순(1995). 퇴적물 초기 속성작용과 미량 오염물질의 거동. *대한환경공학회지*, **17**(9), pp. 825-834.
- 최정현, 박석순(2005). 퇴적 유기물 분해과정에 따른 물질 거동 변화 예측을 위한 수치모델 적용. *대한환경공학회지*, **27**(2), pp. 151-157.
- Abrams, R. H. and Loague, K. (2000). A compartmentalized solute transport model for redox zones in contaminated aquifers 2. Field-scale simulations. *Water Resour. Res.*, **36**, pp. 2015-2029.
- Armstrong, W. (1979). Aeration in higher plants. *Adv. Bot. Res.*, **7**, pp. 225-232.
- Berner, R. A. (1984). Sedimentary pyrite formation: an update.

- Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, pp. 605-615.
- Choi, J. H., Park, S. S., and Jaffé P. R. (2006). Effects of emergent macrophytes on the biogeochemistry in wetland sediments. *Environ. Pollution*, **140**, pp. 286-293.
- Dacey, J. W. H. (1980). Internal winds in the water-lilies: Adaptation for life in anaerobic sediments. *Science*, **210**, pp. 1017-1019.
- Di Toro, D. M., Mahony, J. D., Hansen, D. J., Scott, K. J., Hicks, M. B., and Mayr, S. M. (1990). Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid volatile sulfide. *Environ. Toxicol. Chem.*, **9**, pp. 1287-1502.
- El-Shatnawi, M. K. J. and Makhadmeh, I. M. (2001). Ecophysiology of the plant-rhizosphere system. *J. Agron. Crop Sci.*, **187**, pp. 1-9.
- Emerson, S., Jacobs, L., and Tebo, B. (1983). The behavior of trace metals in marine anoxic waters: Solubilities at the oxygen-hydrogen sulfide interface. *Trace Metals in Sea Water*, C. S. Wong, E. Boyle, K. W. Bruland, J. D. Burton, and E. D. Goldberg (eds.), Plenum Press, New York, NY, USA, pp. 579-608.
- Howarth, R. W. and Jørgensen, B. B. (1984). Formation of ³⁵S-labelled elemental sulfur and pyrite in coastal marine sediments (Limfjorden and Kysing Fjord, Denmark) during short-term ³⁵SO₄²⁻ reduction measurements. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, pp. 1807-1818.
- Huerta-Diaz, M. A., Tessier, A., and Carignan, R. (1998). Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. *Appl. Geochem.*, **13**, pp. 213-233.
- Hunter, K. S., Wang, Y., and Van Cappellen, P. (1998). Kinetic modeling of microbially-driven redox chemistry of subsurface environments: coupling transport, microbial metabolism and geochemistry. *J. Hydrol.*, **209**, pp. 53-80.
- Jaffé, P. R., Wang, S., Kallin, P. L., and Smith, S. L. (2001). The Dynamics of Arsenic in Saturated Porous Media: Fate and Transport Modeling for Deep-Water Sediments, Wetland Sediments, and Groundwater Environments. *Water Rock Interactions, Ore deposits, and Environmental Geochemistry: A Tribute to David Crerar*, R. Hellman and S. A. Wood (eds.), The Geochemical Society, Special Publication No 7.
- Lefroy, R. D. B., Chaitep, W., and Blair, G. J. (1994). Release of sulfur from rice residues under flooded and non-flooded soil conditions. *Aust. J. Agric. Res.*, **45**, pp. 657-667.
- Li, Y. H. and Gregory, S. (1974). Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38**, pp. 703-714.
- Mendelssohn, I. A., Keiss, B. A., and Wakeley, J. S. (1995). Factors controlling the formation of oxidized root channels: a review. *Wetlands*, **15**, pp. 37-46.
- Park, S. S. and Jaffé, P. R. (1996). Development of a sediment redox potential model for the assessment of postdepositional metal mobility. *Ecol. Model.*, **91**, pp. 169-181.
- Redfield, A. D. (1958). The biological control of chemical factors in the environment, *Am. Sci.*, **46**, pp. 206-226.
- Smith, S. L. and Jaffé, P. R. (1998). Modeling the transport and reaction of trace metals in water-saturated soils and sediments. *Water Resour. Res.*, **34**, pp. 3135-3147.
- Sorrell, B. K. (1999). Effect of external oxygen demand on radial oxygen loss by juncos roots in titanium citrate solutions. *Plant Cell Environ.*, **22**, pp. 1587-1593.
- Urban, N. R., Brezonik, P. L., Baker, L. A., and Sherman, L. A. (1994). Sulfate reduction and diffusion in sediments of Little Rock Lake. *Wisconsin. Limnol. Oceanogr.*, **39**, pp. 797-815.
- Wang, S., Jaffé, P. R., Li, G., Wang, S. W., and Rabitz, H. A. (2003). Simulating bioremediation of uranium-contaminated aquifers; uncertainty assessment of model parameters. *J. Contami. Hydrol.*, **64**, pp. 283-307.
- Wijnsman, J. W. M., Herman, P. M. J., Middelburg, J. J., and Soetaert, K. (2002). A model for early diagenetic processes in sediments of the continental shelf of the black sea. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, **54**, pp. 403-421.
- Wind, T. and Conrad, R. (1995). Sulfur compounds, potential turnover of sulfate and thiosulfate, and numbers of sulfate-reducing bacteria in planted and unplanted paddy soil. *FEMS Microbiol. Ecol.*, **18**, pp. 257-266.
- Xu, S., Leri, A. C., Myneni, S. C. B., and Jaffé, P. R. (2004). Uptake of bromide by two wetland plants (*Typha latifolia* L. and *Phragmites australis*(Cav.) Trin. ex Steud). *Environ. Sci. Technol.*, **38**, pp. 5642-5648.