

## 산성강수와 물의 순환

### Acid Precipitation and Water Cycling

김 석 진 · M. Krieter · 정 재 춘<sup>1)</sup> · 정 형 근<sup>1)</sup>

독일 브레멘대학교 환경생태학 및 지질환경학과  
<sup>1)</sup>연세대학교 보건과학대학 환경과학과

Seak-Jin Kim, M.Krieter, Jae-Chun Chung<sup>1)</sup> and Hyung-Keun Chung<sup>1)</sup>

Institute of Ecosystem Research and Soil Science  
FVG M 0160 Bremen University, F. R. Germany

<sup>1)</sup>Department of Environmental Science, College of Health Science  
Yonsei University, 222-701, Korea

#### Abstract

This paper describes the process of acidic precipitation from the atmosphere to the ground water. The net deposition of wet precipitation to the ground surface is obtained by subtracting the interception loss due to plant leaves and evaporation from the amount of total precipitation. As the water immerses through the vegetation and the different soil layers, the various chemical reactions take place. The relationship between the acidic precipitation by increasing industrial emissions and the soil acidification mechanism is discussed. The report focuses on the buffering action that involves the proton budget in soil and rocks. Based on the soil constituents, the six buffer ranges of the soil are classified and each buffering process is illustrated. In addition, the possibility of the contamination of drinking-water reservoirs by continuous acid burden is emphasized.

#### 1. 서 론

물은 지구상의 모든 생명체에 필요 불가결한 물질이다.  $1.35 \times 10^6 \text{ km}^3$ 인 지구표면의 수자원은 무궁무진하여 인류에게 물의 무한한 사용을 가능케하고, 또한 물을 오염시켜도 무방한 것처럼 보인다. 그러나 이와 같이 많은 양의 수자원 중에서 인류와 육상 생물체가 이용가능한 물은 불과 0.014%에 지나지 않는다(그림 1). 오늘날 여러 가지 환경오염물질들에 의해 하천, 호수, 바다 그리고 지하수뿐만 아니라 지구상의 물 전체가 오염되어가고 있다. 여러 가지의 대기오염원 중 특히 산성강수(acid precipitation)의 피해는 생물권(biosphere), 토양권(geosphere)과 수권(hydrosphere)에까지 확산되며, 오염원으로부터 멀리 떨어진 자연상태에 가까운 삼

림지역에도 그 피해를 입히고 있다. 그림 2는 물의 순환과정을 보여준다. 본 총설은 대기로부터 유입되는 산성강수가 식물계, 토양, 지하수에 도달하는 경로를 밝히고, 오염물질의 방출에 의해 발생하는 산성물질들이 각 환경 구성요소들에 미치는 반응역학을 기술하고자 한다.

#### 2. 무임목지와 삼림지역의 강우

한 지역의 강우량(단위 mm/year)은 원칙적으로 무임목지(open land)에서 측정한 강우의 총량을 말한다. 이러한 강우량은 전혀 초목이 없는 지역에서는 실제로 지표면에 도달한 강우량과 동일하다. 그러나 삼림지역에서는 강우의 일부분이 식물의 잎표면에 흡수되고 저장되기도 하는데, 기후조건과 식물

의 성장조건에 따라 지속적으로 줄기를 통해 흡수 되기도 하고 식물의 잎표면에서 공기중으로 증발되 기도 한다(interception loss). 따라서 삼림지역에서

우량이 큰 차이가 있음을 나타낸다. 강우가 흡수 또는 증발하여 유실되는 양은 지구의 위도에 따라 다른데, 위도가 낮은 곳의 낙엽수림(deciduous forest) 지역에서는 평균 20-25%, 위도가 높은 곳의 침엽 수림(coniferous forest)에서는 평균 35-45%에 달 한다고 보고되었다(Mitscherlich, 1981). 미국 캘리포니아주의 수플림지대에서 강우가 유실되는 양은 약 5-15%로 보고되었고(Hamilton and Rowe, 1949), 영국 황야의 관목림지역(heath area)에서는 약 20-30%에 달한다고 보고되었다(Leyton 등, 1966). 한편, 고도가 높은 삼림지역에서는 흡수 또는 증발 때문에 유실되는 수분은 안개의 형태로 재보충되기도 한다. Grunow(1955)의 연구결과에 의하면, 고산지대와 중간 산악지대에서는 안개가 수관(canopy)으로 스며들기 때문에 지표면에 실제로 누적되는 연간 수분의 총량은 강우량의 150% 이상 높아질 수 있다고 한다.

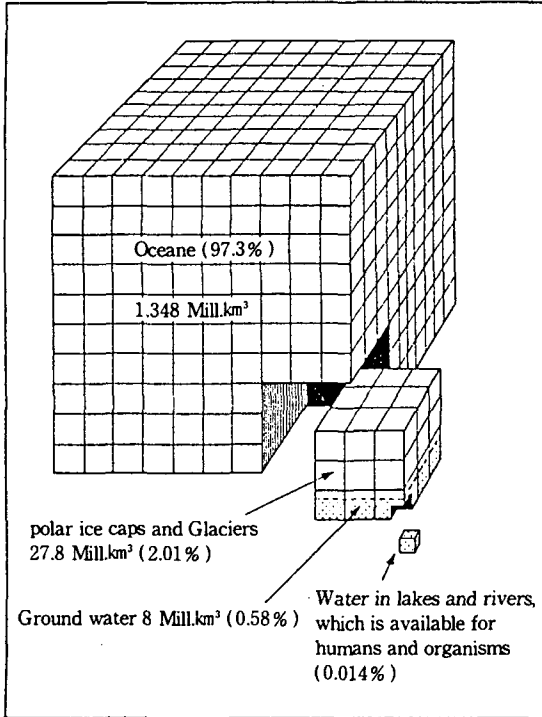


Fig. 1. Total global water volume and its distribution in several reservoirs(origin; Baumgarter and Reichel, 1975).

Table 1. Precipitation and interception deposition in Schönbuch and Taunus(Krieter, 1988).

	Precipitation	Interception	
		Beech forest	Spruce forest
Schönbuch (1979-83)	796(100%)	597(75%)	454(57%)
Taunus (1984-85)	855(100%)	655(77%)	505(59%)

Unit : mm/year

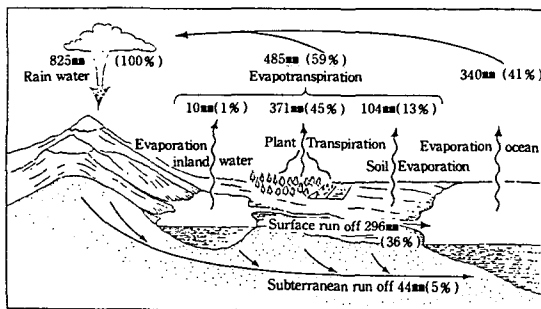


Fig. 2. Scheme of water cycle and water balance in the Federal Republic of Germany(origin; Keller, 1971).

### 3. 대기오염물질의 침전

지표면에 내리는 실제의 강우량(interception deposition)은 흡수 또는 증발되어 유실되는 양을 빼주어야 한다. 표 1은 무인목지의 강우량과 너도밤나무와 가문비나무가 풍부한 삼림지역에서의 실제 강

자연 또는 인공적으로 발생된 대기오염물질들은 지표면과 수면으로 운반되는 순환작용을 계속한다. 오염물질들이 대기중에서 “고체상, 액체상, 기체상”의 상태로 부상하고 있는 동안, 이들 각 입자들의 내부와 외부에서 상호 복합반응이 일어난다. 이러한 대기오염물질이 지표면에 침전되는 형태는 습식강하물(wet deposition)과 건성강하물(dry deposition)로 구분된다. 습식강하 오염물은 비, 눈과 함께 침전되는 양의 총량이며, 건성강하 오염물은 중력에 의해 침전되는 거대분진, 미세분진, 가스와 안개에 포함된 것으로 구분된다. 표 2는 독일의 평야지역(수면, 무초지, 들판)에 황과 질소가 유입되는 양을 습식과 건성강하물 그리고 총량을 나타낸 것으로 오염물의 농도가 높다는 것을 보여준다. 이산화황은 상대적으로 높은 용해도 때문에 습식강하물의 양이 다소 높으나, 질소는 건성강하물의 총량 범위가 습식강하물보다 매우 크다. 식물과 나무의 잎 표면에

수막이 형성되어 있을 경우, 안개에 포함된 오염물, 가스상 오염물, 미세입자에 포함된 오염물들은 쉽게 흡착 또는 용해되어 오염물의 농도가 증가한다.

Table 2. Sulphur and nitrogen deposition during 1979-1980 in Germany(Georgii et al., 1983).

Element	Deposition		Total deposition	
	"wet" g/(m <sup>2</sup> year)	"dry" g/(m <sup>2</sup> year)	g/(m <sup>2</sup> year) × 10 <sup>6</sup> ton	
S	1.0-2.0	0.3- 0.7	1.3- 2.7	1.4
N	5.2-7.1	5.2-27.6	10.4- 34.7	0.6

삼림지역에서 대기침전물의 양과 형태는 무임목지와는 달리 삼림표면의 형태에 따른 특수성에 의해 결정된다. 삼림지역은 대개 높고, 삼림표면의 굴곡이 많아서 오염물질의 여과기능이 크기 때문이다. 삼림이 가지고 있는 이러한 특수성은 주로 전성강하물 중 가스, 에어로솔의 여과를 더욱 증가시키는 역할을 한다. 만일 기후가 건조한 상태가 지속되면 전성강하물의 양은 증가하여 수관에 계속 유입되는데, 이러한 전성강하물들은 식물과 나무의 조직에 직접 접촉하여 동화작용과 대사작용에 영향을 준다. 일단 대기로부터 침착된 이온과 흡수된 가스상 물질 그리고 잎의 합성요소는 주로 산성비와 오존(광산화물의 형성)에 의해 용탈이 이루어진다. 전성강하물은 대체로 건조기에 축적되었다가 건조기 후비가 오면 씻겨서 지표면으로 떨어지기 때문에, 강우시는 습식강하물은 물론 강우의 강도에 따라 이미 수관에 누적된 전성강하물도 용탈되어(수관용탈, canopy leaching) 함께 지표면으로 떨어진다. 여기서 수관용탈되는 대부분의 양은 식물과 나무의 잎에서 용탈하기 때문에, 잎용탈(leaf leaching)되는 양으로 나타내기도 한다. 따라서, 삼림지역의 지표면에 침전되는 오염물질들은 아래와 같이 세 종류로 구분할 수 있다.

- ◆ 습식강하물 (무임목지에 침전되는 양과 같음)
- ◆ 전성강하물(식물과 나무의 수관에 의해 여과되는 양을 제외)
- ◆ 잎용탈 (강우시 용탈되는 누적물)

그러나 삼림지역 내에서 위의 세 가지 침전 오염물질을 구분하여 측정, 분석하기는 아직 어려운 실정이다.

4. 자연적인 비와 산성비

비, 이슬, 우박, 눈 속에 포함된 화합물들은 하천

수, 해수 등과 비교할 때 그 함량이 매우 작다(표 3). 그 이유는 지표면, 수표면, 삼림표면에서 수분의 증발은 일종의 증류과정이므로 오염물질이 수증기와 함께 대기로 운반되지 않기 때문이다. 해안지대에서 흔히 생성되는 물안개에 포함된 NaCl과 화산폭발로 혹은 활화산에서 뿜어 나오는 분진과 유황이 포화된 강우를 제외하고, 인위적인 오염원이 없는 지역의 비는 대기중 과량 존재하는 이산화탄소(0.03%)가 포화되어 있다. 이산화탄소는 아래의 화학방정식과 같이 수용액에 용해되어 약산인 탄산의 상태로 존재하고, 탄산의 일부가 소량의 수소가 이온과 탄산수소이온으로 해리된다.

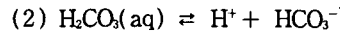
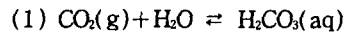


Table 3. Average solution content(in mg/l) in rain, river and sea waters(Voigt, 1990).

Type of Water	total solution content	content of sodium	content of chloride
Rain	10	7	
River	120	14	
Sea	34,400	10,000	18,000

순수한 비의 pH는 약 5.7이고, 수소이온의 포화농도와 탄산수소이온의 농도는 각 10<sup>-5.7</sup>M이므로 함량은 아주 적은 편이다.

산중화용량(acid neutralization capacity)은 수소이온을 소모(consumption)할 수 있는 양으로 정의하는데, 수용액의 경우 OH<sup>-</sup>와 같은 강염기가 없으면 물이 포함하고 있는 탄산수소의 양에 의존한다. 이것은 물속의 탄산수소 이온의 함량이 높으면 높을수록 산을 중화할 수 있는 용량이 크다는 것을 의미한다. 대개 순수한 빗물이 산을 중화할 수 있는 용량은 매우 적다. 즉 순수한 빗물은 산에 대해 완충역할을 못하기 때문에 미량의 강산성 물질로도 쉽게 산성화된다. 인류가 불을 이용하기 시작하면서 발생한 초기의 인위적인 대기오염물은 국지적인 지역의 환경오염을 야기하였고, 산업문명의 발달로 인한 화석연료의 이용 증가는 점차 광역적인 오염문제를 초래하였다. 독일의 경우, 1850년 이후 산업활동이 활발해짐에 따라 이산화황의 유출량은 계속 증가하여 1900년에 120만톤을 초과하였고, 제2차 세계대전 이후 급속한 경제성장으로 이산화황의 유출량은 더욱 늘어나 1970년대 중반에 최고 약 370만톤에 이르렀다.(그림 3) 계속되던 이산화황의 증가는 유출 규제법(Technical instruction air and Re-

striction of power station emission by German law) 시행으로 연간 유출량이 약 1백만톤(1989)으로 감축되었다. 이에 반해 자동차의 증가와도 관련이 있는 질소산화물의 유출량의 증가추세는 규제법규를 시행한 이후 약간 줄었으나(약 270만톤, 1989) 이산화황의 유출량에 비해 상당히 높다.

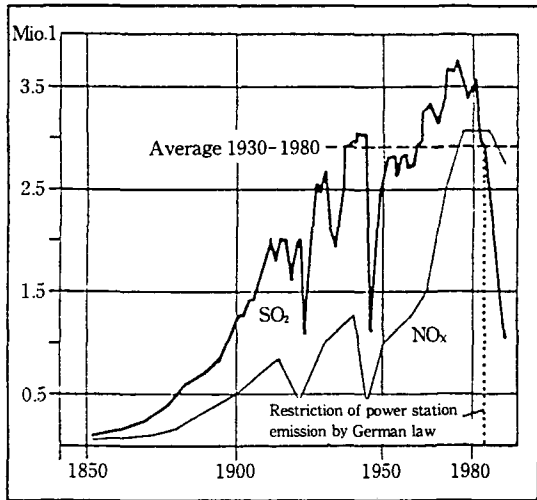
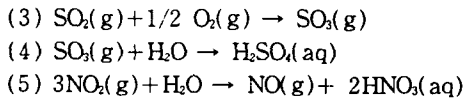


Fig. 3. Emission of sulfur dioxide(SO<sub>2</sub>) and nitrogen oxide(NO<sub>x</sub>) in the Federal Republic of Germany 1850-1989.(origin; UBA, 1982).

산업 공해산물들 중 위에서 열거한 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>x</sub>는 대기 중에서 수증기와 화학반응을 하여 산성비를 생성하는 주 원인물질이다. 또한 습한 공기와 함께 침전하는 동안에 화학반응을 일으키기도 하는데, 최종 산성물질은 아래의 반응식에서 보는 것과 같이 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)과 질산(HNO<sub>3</sub>)으로 대표된다.



황산과 질산은 수용액에서 완전히 해리되기 때문에 탄산(pK<sub>a</sub>=10<sup>-3.5</sup>)과는 달리 매우 강한 산이다. 이들 강산은 오염되지 않은 빗물의 수소이온 농도를 급격히 증가시킬 수 있다. 현재 중부 유럽의 경우 이들 강산의 영향으로 강우의 평균 pH 값은 4.3에 달하며, 삼림지역내 강우의 경우는 pH의 값이 약 3.3으로 낮아졌다. 대기로부터 침전되는 산성물질들이 식물의 잎표면에 흡수되어 누적되기 때문에, 삼림지역에서의 pH가 더 낮은 것을 주목할 수 있다. 그림 4는 너도밤나무와 가문비나무의 두 삼림

지역에서의 수소이온 유입량이 무임목지지역 보다 2-5배 정도 높다는 것을 보여주는데, 중화되지 않은 강산의 음이온(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)의 양이 많다. 본래 염기포화도가 낮은 자연 삼림지역은 몇 십 년동안 지속되는 산성물질의 축적으로 말미암아 산중화용량과 완충용량의 한계점을 이미 몇 배 넘어섰다. 이러한 삼림의 산성화는 토양, 하천, 호수까지 확산되며, 그 결과로 인해 식물과 나무의 성장 저해를 가져온다.

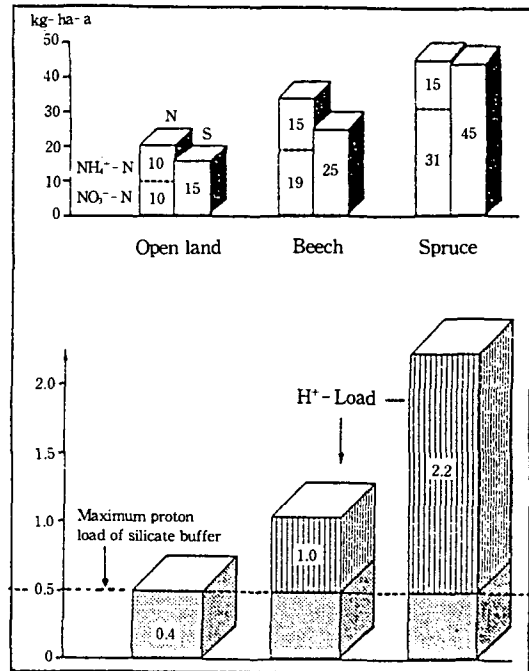


Fig. 4. Mean annual rates of total deposition of nitrogen(N), sulfur(S) and proton load of open land-, beech- and spruce forest in south Tanuns and Hunsrück(1982-88) in kg/ha year.

5. 자연적인 산성물질의 생성과 암석의 풍화 작용

탄산의 약 2/3는 대개 토양 내에서 생성되는 이산화탄소와 토양유기물의 산화작용을 통해서 생성되며, 나머지 1/3은 식물뿌리의 호흡작용에 의해 생성된다. 일반적으로 토양 내부의 이산화탄소 분압은 2-7 mbar(0.1-2% CO<sub>2</sub>)로, 대기중의 이산화탄소 분압(0.32 mbar, ≒0.03% CO<sub>2</sub>)보다 매우 높다. 토양내에서 생성된 탄산은 그 반응력에 따라 자연상태의 토양수, 침투수, 지하수의 화학적인 조성변화에 참여한다.

생성된 탄산은 수소이온과 탄산수소이온으로 해리되는데, 탄산과 수소이온의 양은 대체로 자연적인 풍화작용의 비율, 석회의 용해, silicate의 가수분해 등에 의해 결정된다. 한 예로 습한 열대 밀림지역에서는 토양 심층까지 화학적 풍화작용이 이루어져 새로운 토양의 생성되는 순환과정을 겪기 때문에 대체로 탄산과 수소이온의 농도가 높다. 이 지역은 계절의 변화가 없기 때문에 유기물질의 분해와 식물뿌리의 수소이온 생성이 1년 내내 활발하다(그림 5). 이와는 반대로 건조지역에서는 자연적인 산성화가 매우 낮다. 왜냐하면 수분의 부족과 낮은 온도로 인해 생물총생산량이 적기 때문이다.

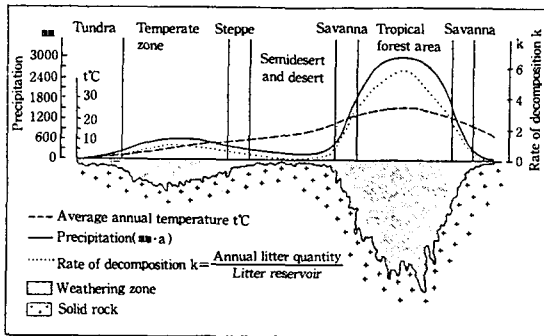


Fig. 5. Dependence of the weathering depth on different climate zones.(origin; Seim and Tischendorf, 1990)

식물은 영양염류를 흡수할 때 수소이온을 유출한다(그림 6). 그것은 토양내에서 화학적인 전하균형의 법칙에 따라 식물의 뿌리가 토양수 중에 함유된 영양염류( $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  등)를 흡수할 때 영양염류의 당량에 해당하는 수소이온을 내놓기 때문이다.

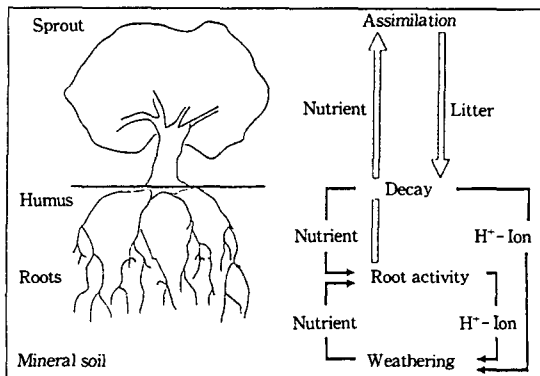


Fig. 6. Ecosystemic scheme of substance circulation and ion flow in soil.

이러한 수소이온은 토양수에서 탄산을, 또는 질산이온과 반응하여 질산을 생성한다. 이와 같이 유기물 분해와 식물 뿌리가 생성하는 자연적인 산성물질은 암석의 화학적인 풍화작용과 새로운 토양의 생성에 아주 중요한 역할을 하는데, 그 양은 화학적인 풍화작용의 속도를 결정한다.

6. 토양의 완충시스템

자연 환경생태계의 완충작용은 인간의 몸과 생활 환경(예, 세포액, 혈액, 토양, 하천 등)의 생화학적 균형(예, pH 값)을 유지 하는데 매우 중요한 역할을 한다. 산성물질 혹은 염기성물질이 자연 생태계에 유입될 때 pH 완충용량이 크다면 본래의 pH는 유지된다. 그리고 토양의 완충계는 자연 생태계의 생물적, 무생물적인 순환과정이 다른 방해받지 않고 진행되도록 유도한다. 만약 토양이 지속적으로 유입되는 산성물질을 중화하지 못한다면, 토양속은 산성물질이 축적되고, 그로 인하여 토양과 지하수는 심하게 산성화가 진행되고, 더 나아가 생물권까지도 피해를 야기시킬 것이다. 특히 습윤한 기후지역에서는 자연생태계 스스로 시간이 경과함에 따라 많은 산성물질을 생성하여 그 심각도는 더욱 가중될 것이다. 육상 생태계에서 일어나는 화학적인 암석 풍화작용은 새로운 토양의 생성과 동식물의 기초 생활 조건에 중요한 역할을 하는 자연적인 완충작용의 일환이다. 또한 토양의 화학적인 풍화작용의 형태나 범위에 따라 지하수의 화학적인 조성변화도 규정된다. 풍화되는 암석의 종류와 풍화작용의 속도에 따라 표 4에 나타낸 것같이 토양의 완충범위를 구분할 수 있다(pH 값은 증류수로 추출하여 측정된 값, 즉 실제의 산성도를 말함, Ulrich, 1981).

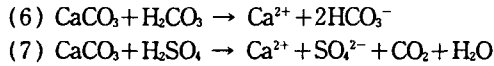
Table 4. Buffer systems in soils(Ulrich, 1981).

Buffer system	pH range
Carbonate buffer	6.2-8.3
Silicate buffer	5.0-6.2
Exchange buffer	4.2-5.0
Aluminium buffer	3.8-4.2
Aluminium/iron buffer	3.0-3.8
Iron buffer	2.4-3.0

6.1 탄산염의 완충시스템 (pH 8.3-6.2)

탄산염의 완충작용은 주로 탄산칼슘이 수소이온에 의해 용해함으로써 작용하는데, 석회를 많이 함유한 토양에서 효과적인 작용을 한다. 토양과 암석이 포함하고 있는 다량의 탄산칼슘은 산중화용량이

크기 때문에 자연적(반응식 6) 또는 인위적인(반응식 7) 원인으로 발생된 산성물질을 완전히 중화시킬 수 있다.



위의 반응식 7에서 1몰의 탄산칼슘이 2몰의 수소이온을 소모하므로, 100g의 탄산칼슘은 2mol의 수소이온을 중화할 수 있다는 것을 의미한다. 대체로 1%의 석회를 함유하는 토양은 300keq ha<sup>-1</sup> dm<sup>-1</sup>의 큰 산중화용량을 갖고 있기 때문에 토양의 pH 값은 6.2 이하로 내려가지 않게 한다. 반응 결과 토양수는 다량의 칼슘이온과 탄산수소이온들이 용해되어 있지만, 다른 영양염류(예, 칼륨)의 양은 매우 농도가 낮아 식물의 성장에 충분하지 않다. 그 이유는 탄산염을 용해시키기 위해 대부분의 수소이온이 소모되고, 반응에 참여하지 않은 적은 양의 수소이온은 토양교질물의 결정격자에 남아 있기 때문에 규산염 용해나 영양염류를 용출하지 못하기 때문이다(다음절 참조).

태초에 토양이 생성될 때 대개 탄산염(예, 황토 생성시의 석회 함유량은 약 10%)이 포함되어 있지만, 토양에서 생물학적으로 생성되는 자연의 산성물질이 이미 많은 탄산염을 용해하였다고 할 수 있다. 특히 습윤한 지역에서는 탄산염의 완충작용이 진행되는 동안 위에 서술한 바와 같이 탄산염의 용해를 통해 칼슘이온, 마그네슘이온, 탄산수소이온들이 지속적으로 침출수와 지하수에까지 유출된다. 석회암(lime rock)과 석회질토양(lime soil) 지대에서 지하수는 석회 함유량, 즉 칼슘이온과 탄산수소이온의 함유량이 높기 때문에 물의 경도가 높다. 여기서 물의 총경도는 탄산염에 의한 경도와 탄산염을 제외한 경도(황산염이 함유된 물의 경도)로 구분한다.

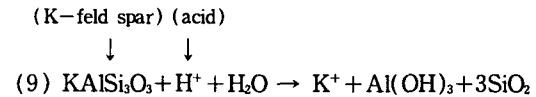
(8) 물의 총경도 = 탄산염에 의한 경도 + 탄산염을 제외한 경도

석회암 지대에서는 침출수, 지하수, 지표수의 산성오염도는 탄산염을 제외한 물의 경도, 즉 황산염에 의한 경도가 증가하는 것을 조사하면 대기오염 물질에 의한 토양과 하천의 산성화를 평가할 수 있다.

6.2 규산염의 완충시스템 (pH 6.2-5.0)

만약 토양이 인위적인 사용과 대기오염물질의 유입이 없고 석회도 함유하지 않는다면, 생태계가 자연생성한 수소이온은 규산염(silicate)의 완충작용에 의해 소모된다(Ulrich, 1981). 규산염은 지구 암석의 형성에 가장 많이 함유된 광물질에 속한다. 예를 들어 장석(feld spar)은 지구 총질량의 66%를 차지

한다. 이러한 규산염의 완충작용은 규산광물질의 4면체에 수소이온을 흡수하고, 그 양에 해당하는 만큼 금속양이온(예, K<sup>+</sup>)을 유출한다. 이 때의 화학반응식은 아래와 같이 쓸 수 있다.



위의 반응식은 가수분해에 의한 규산염 풍화작용(silicate weathering)의 기본적인 반응메카니즘과 토양수에 포함된 수소이온이 감소하는 것을 설명해 준다. 이와 같이 규산염의 풍화작용은 수소이온을 중화하는 중요한 역할을 하는데, 습윤지대에서 특히 중요하다. 위의 반응은 비가역반응으로서, 탄산염의 완충작용에서와 마찬가지로 일단 부식된 규산광물질은 다시 환원 되지 않는다. 규산염의 풍화작용은 원리적으로 모든 pH의 범위에 작용 하지만, 대부분 pH값이 6.2-5.0 사이에서 효율적으로 작용한다. 규산염 풍화작용의 비율은 아래의 조건들에 따라 결정된다.

- ◆ 암석간의 결합력: 쉽게 부식되는 암석은 화학적 풍화작용을 쉽게 한다.
- ◆ 암석의 광물학적, 화학적인 조성: 규산의 함량이 높은 암석은 풍화가 잘된다(표 5).
- ◆ 산성물질의 생성조건: 자연적인 산성물질의 생성과 그리고 산성물질에 의한 규산염 풍화작용은 극지대, 온대지역, 적도 지역으로 갈수록 증가한다(그림 5).

Table 5. Rates of proton consumption of the silicate weathering of different rocks(Ulrich, 1981).

Rock	kmol H <sup>+</sup> /ha year
Basalt, Gabbro	2
Andesit, Diorite	1-2
Boulder clay	1
Rhyolite, granite	<1
Graywacke(culm)	0.5(-1)
Sandstone(middle lower triassic)	0.5
Clay(lower triassic)	0.5
Loess	0.4
Clay(triassic)	0.2-0.5
Clay schist	0.2-0.5
Tertiary sand	0.2
Siliceous schist(culm), Quartzite	0.2
Flying sand	0-0.5

규산염의 완충작용은 탄산염의 완충작용에 비해 pH 영역도 낮고, 그 속도 또한 현저히 느리다. 표 6에서 보는 바와 같이 규산염 완충작용의 강도는 자연적으로 생성되는 양이온을 중화시킬 수 있지만, 대기오염으로 인해 유입되는 산성물질을 효과적으로 중화시키지 못한다. 그러므로 특히 삼림지역에서 대기오염물질의 지속적인 유입으로 토양 자체의 자연적인 완충작용에 부담을 줄 경우, 불가피한 토양의 산성화를 가져 오므로 pH의 값이 5.0이하로 내려가게 된다. 자연적인 규산염의 풍화작용에 의해서 수소이온의 당량에 해당하는 금속이온(K, Mg, Ca, Fe, Al 등)이 용탈된다. 이러한 금속이온은 일차적으로 식물의 영양염류로서 흡수되며, 나머지는 새로운 토양 광물질(예, clay mineral, oxide 등)의 생성을 위해 토양에 흡착된다. 규산염의 풍화작용이 활발하고 지배적인 토양은 식물 영양학적인 면에서 볼 때 탄산염을 함유한 토양에 비해 식물의 성장 지역으로서 적합하다.

Table 6. Present production rates of ecosystem immanent protons and proton production by deposition in Solling(Ulrich and Matzner, 1983).

	Beech forest	Spruce forest
Production of Ecosystem immanent protons	0.9	2.0
Proton production by deposition	2.2	5.0
Total proton load	3.1	7.0

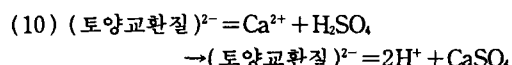
(maximum load of silicate buffer system 0.2-2.0)  
Unit : kmol H<sup>+</sup>/ha year

식물에 흡수되고 남은 소량의 알칼리금속이온과 알칼리토금속이온은 탄산수소염과 함께 지하수로 흘러 들어간다. 규산염의 풍화작용이 우세하고, 인위적인 오염원이 없는 강의 관류지역(drainage area)의 물은 대체로 물의 경도가 아주 낮다. 이러한 지역에서는 이온의 농도가 낮기 때문에 경제적으로 식수를 생산할 수 있는 지역이다. 규산염의 완충시스템은 석회함유량이 낮은 대부분의 토양(예, 독일 중부 산맥지대와 북부지방의 일부 저지대)에서 나타나는 대표적인 형태이다.

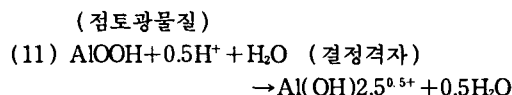
6.3 양이온교환 완충계 (pH 5.0-4.2)

지속적인 산성물질의 유입으로 규산염 완충용량

이 한계를 넘게 되면 그 다음으로 양이온교환 완충 시스템(cation exchange buffer system)이 작용하게 된다. 토양수의 수소이온은 유기교환질과 무기교환질(예, humic acid, clay mineral)에 결합된 양이온(Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> 등)을 치환된다. 만일 황산이 유입될 경우 수소이온과 칼슘이온이 교환되어 중성염인 황산칼슘이 생성된다. 반응식은 아래와 같다.



또한 부분적으로 수소이온은 점토광물질의 결정격자에서 알루미늄을 용해시킨다. 이 완충작용에 의해 polymer aluminium-hydroxo 양이온이 새로이 생성되고, 이것은 다시 점토광물질의 결정격자에 고정되어 양이온치환용량을 저하시킨다. 반응식은 아래와 같다.



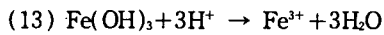
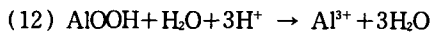
양이온교환 완충작용의 속도는 토양의 점토함유량에 따라 변하지만 대체로 그 속도는 낮다(평균 약 0.2 kmol H<sup>+</sup>/ha year). 칼슘이온과 마그네슘이온의 함량이 15%인 충분한 양이온교환용량을 함유하는 토양에서는 산성물질의 유입을 충분히 완충할 수 있는 신축성을 가지고 있다. 반면에 양이온치환용량이 5% 이하로 내려 가면 토양에 유입되는 산을 효율적으로 완충하지 못한다. 예로서, 중부 유럽에서 많은 삼림지대의 염기포화도, 즉 치환성 염기이온(Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>)의 비율은 이미 5% 이하로 내려 갔다. 이같이 산에 대해 저항력이 없는 토양의 토양수는 대개 영양염류의 결핍 및 산성물질에 의한 유독 가능성이 매우 크다.

토양수에서 재흡착이 가능한 칼슘과 마그네슘의 저장량이 급속도로 용탈되고, 또 pH 값이 5.0 이하로 내려갈 경우 수소탄산이온에 의한 완충작용은 중단 된다. 그것은 pH가 5.0 이하일 경우 탄산이 존재하더라도 해리되지 않기 때문으로, 즉 탄산수소이온(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)이 없기 때문이다. 침출수와 샘물에서도 탄산수소염의 완충작용이 없을 경우 산성에 대한 저항력이 없다고 할 수 있다. 따라서 하천과 호수의 산성화 과정은 pH 측정 값으로만 판단 하기에는 불충분하며, 음이온도 동시에 측정함으로써 하천과 호수의 산성화에 따른 생화학적 변화와 피해를 평가하여야 한다. 만일 어떤 지하수의 탄산수소이온의 농도가 지속적으로 감소하고, 황산이온의 농도가 증가한다면, 그 지하수는 산성화가 진행되고 있음을 알 수 있다.

#### 6.4 알루미늄, 알루미늄/철, 철의 완충시스템

산성오염물질의 지속적인 유입으로 극심한 피해를 입은 일부 삼림지역의 토양 산성도는 알루미늄 완충범위(pH 4.2-3.8)에 이르렀고, 이미 알루미늄/철의 완충범위(pH 3.8-3.0) 혹은 철의 완충범위(pH 3.0-2.4)에 육박한 경우도 있다.

산성물질에 의한 점토광물질의 부식은 대량의 알루미늄을 용해시키며, 동시에 토양교환질의 표면에 남아있는 전하량의 95%까지 aluminiumhydroxide 양이온으로 흡착된다. pH가 4.2-2.4의 완충범위에서는 알루미늄산화물, 철산화물, 혹은 철수산화물이 수소의 당량에 해당하는 만큼 용해된다.



이 범위의 완충시스템에서 완충속도는 일년 평균 2 kmol H<sup>+</sup>/ha이다. 이 양은 매우 높은 완충용량이지만 완충기간이 이미 4.2-2.4의 낮은 pH이기 때문에, 현재 대기로부터 유입되는 대부분의 산성물질(pH>4.2)과 자연적으로 생성되는 산의 중화에 역할을 직접 담당하지는 않는다. 그러나 과량의 산성물질이 지속적으로 유입될 경우, 결국, al-hydroxide(예, 모래)는 용해되고, 철의 완충 범위에 도달하게 된다(예, podsol soil). 물론 가까운 미래에 이 과정이 지구의 대부분의 토양에서 완전히 이루어지지 않을 것이다. 그러나 양이온교환 완충작용과 비교할 때, 이 완충작용의 결과는 토양수에 독성 알루미늄이온 등의 농도를 증가시키기 때문에 산성비에 의한 2차적인 오염을 야기할 것으로 생각된다.

토양의 이러한 화학과정은 토양에 포함된 다른 금속원소(예, 망간 등의 중금속)들도 용출한다. 이들 중 많은 원소들은 침출수, 지하수, 샘물에 축적된다. 만약 토양의 pH가 알루미늄 완충범위에 도달할 만큼 산성화 되었다면 환경 독성학적인 측면에서 볼 때 매우 심각한 상태에 이르렀다고 할 수 있다. 즉 물의 순환작용과 함께 오염물을 정화하는 토양의 여과기능이 완전히 상실되었음을 의미한다. 현재 이러한 토양은 극소수이나 토양 자체에서 유독 중금속을 용해하기 때문에 매우 위험하다. 석회의 함량이 낮고, 오래된 산맥지대의 하층토에서 하천으로 흐르는 물은 지속적으로 과량의 산성물질이 유입될 경우 독성 금속물질의 농도가 증가할 가능성은 특히 높다. 토양의 pH 값이 4.3이하로 떨어지고, 알루미늄과 망간의 함량이 0.5mg/l-7.0mg/l에 도달할 경우 동식물은 치명적인 피해를 입게 된다. 수중 생물체의 치사량은 0.2 mg Al<sup>3+</sup>/l이다. 현재 지

표수나 호수 중 이와 같이 극심하게 오염된 지역은 북부유럽 등지에서 찾을 수 있다. 산성화로 인해 토양과 하천이 극심하게 오염된 지역에서 식수를 생산할 경우 생산 비용면에서 볼 때 대단한 신중을 기울여야 한다. 이러한 지역의 지표수는 알루미늄이온과 망간이온의 농도가 식수의 허용치 기준(0.05 mg/l-0.2mg/l)을 이미 몇 배 이상 초과했으므로 그것을 제거해야 하기 때문이다.

#### 7. 표층토 여과기능의 특성

물의 석회 함량이 80mg/l CaO 이하의 지하수에서는 산성화로 인한 물의 화학적인 조성변화를 정확하게 분석해야 한다. 왜냐하면 지하수는 양이온 치환용량이 낮아 산성오염물질에 대해 저항력이 적기 때문이다. 대기오염물질에 의해 산성화된 침출수는 표층토에서 직접 대수층(aquifer)으로 유입되지 않고 지하수의 경로를 지나 물이 불포화된 깊은 심층으로 흐른다. 여기에서 지표와 지하수층사이의 중간 토양층의 역할은 단순한 여과기능뿐만 아니라 중화역할을 하는 것으로 매우 중요하다.

독일 북부의 저지대에서는 염기포화도와 완충력이 낮은 빙하시대의 침적물(예, moraine, sand 등)의 원인으로 지표 가까운 곳에 대수층이 형성되어 있기 때문에 오염물의 유입에 대해 정화기능이 적다. 독일의 중부 산맥지대는 북부지방의 저지대에 비해 표층토의 침적물이 대부분 빙하시대의 쇄암층(cover of debris)과 진흙층(mud layer)으로 이루어져 있다. 이 지역의 표층토인 황토(loess)는 산성화된 침출수를 중화하여 지하수에 수소이온의 유입을 막아 준다. 표층토는 하나의 필터층으로서 균일하게 물을 침강하여 화학반응을 하기도 하지만, 큰 공극으로 형성된 파이프 모양의 투수로도 내포하고 있어 빗물과 토양수가 이 통로를 통해 지하수로 유입되기도 한다. 대공극이 많은 토양에서 물이 흐르는 속도가 큰 것은 토양의 화학균형을 이룰 수 있는 시간이 적다는 것을 의미한다.

#### 8. 물의 순환과 지하수의 산성화

강우의 일부가 토양내부로 투과되어 불포화 토양층으로 이동된 물은 중력에 의해 연속적으로 포화된 지하수층으로 이동된다. 이러한 토양암석층의 모든 공극사이에서 물이 이동되는 속도는 암석의 구조(예, porosity), 지각의 구조(예, stratum), 물의 수압(예, flow gradient) 등의 조건에 많은 영향을 받게 된다. 토양암석층이 가지고 있는 공극의 구조



에 따라 물이 대수층으로 이동되는 형태는 그림 7에 묘사한 것같이 3형태로 구분된다.

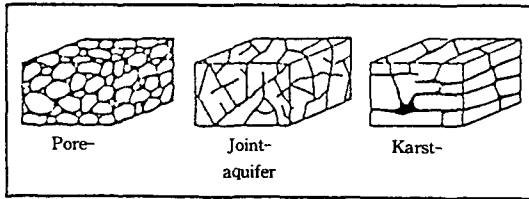


Fig. 7. Schematic description of pore-, joint- and karst aquifer(origin; Bender, 1984).

- ◆ Pore aquifer(예, sand)
- ◆ Joint aquifer(예, quartzite)
- ◆ Karst aquifer(예, limestone)

그림 8은 물이 흐르는 양을 시간의 함수로 나타낸 그래프로서, 위의 3가지 대수층의 형태에 대한 차이점을 아래의 항목으로 설명할 수 있음을 보여준다.

- ◆ 시간에 대한 빗물의 양
- ◆ 시간 경과에 따른 물 흐름의 증가
- ◆ 물의 저장력

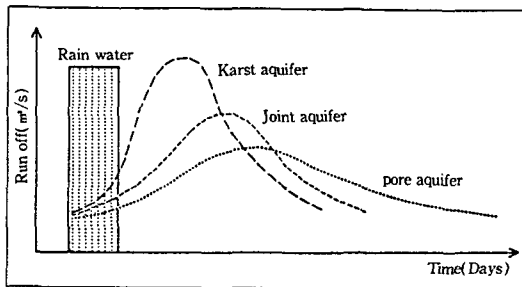


Fig. 8. Diagram of discharge curves of springs of pore-, joint- and karst aquifer.

토양암석층에서 Joint aquifer와 Karst aquifer는 Pore aquifer보다 물을 여과하는 작용이 적다. 왜냐하면 갈라진 틈 사이를 통해 물이 빨리 흘러 내려가기 때문에 물리적인 여과작용과 화학반응을 할 수 있는 시간이 짧기 때문이다. 강의 배수지역은 암석이 갈라진 틈에 많고 석회화된 암석층으로 형성되어 있는 경우가 많아서 대기 오염물질이 빠르게 지하수를 오염시키는 원인이 된다. Joint aquifer의 지역에서  $\text{HCO}_3^-$  함량이 낮은 연수화된 지하수는 산성화가 심층까지 진행되므로 특별한 주의를 요한다.

그림 9는 독일의 규암이 많은 Taunus지역의 깊이 따른 황산이온의 농도를 나타내었다. 약 30년

전에 지하수 상부층의 황산염의 농도는  $5\text{mg}/\ell$  이하로 자연상태의 농도 수준과 비슷했다. 그러나 현재 지하수 상부층에 황산이온의 함량이 큰 것은 그곳에 이미 산성화가 진행 되었음을 암시해 준다 (Krieter, 1988). 이와 같이 지속적인 대기오염물질의 유입에 의한 토양의 산성화는 삼림식생계에 새로운 피해증상을 야기할 수 있다. 다만 Joint aquifer의 더 깊은 심층은 황산염의 농도가 자연상태에 가까운  $5\text{mg}/\ell$  이므로 지하수 하부층까지 위험수위에 달했을 정도로 화학조성변화는 아직 없다고 할 수 있다. 환경의 각 구성요소(대기, 생물권, 토양권, 수권 등)에 미치는 산성화피해 현상은 새로운 환경생태계로 이동될 것으로 예상된다. 그림 10은 독일의 산성오염지표를 나타낸 것으로, 많은 지역에서 지표수의 pH가 5.5 이하이고, 그 지역의 일부는 지하수의 산성오염 가능성을 보여준다.

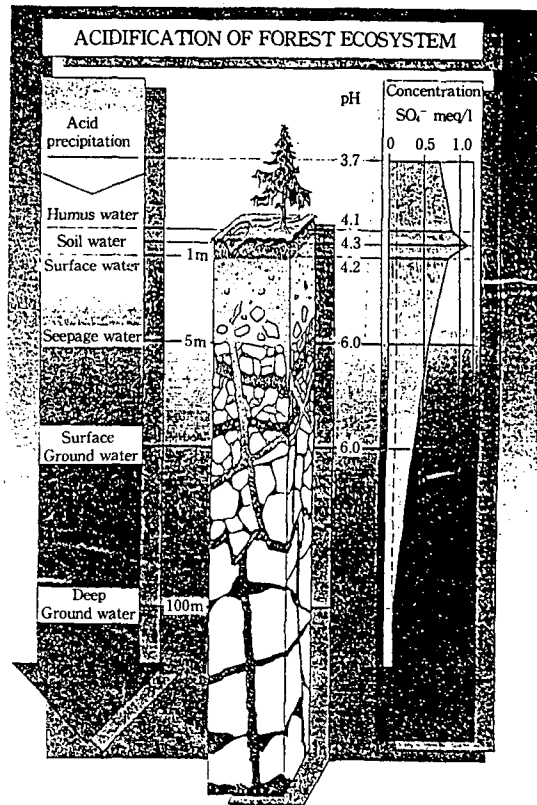


Fig. 9. Advance of the acidification in water storages of quartzitic Taunus.

### 9. 결 론

습식강하물과 건성강하물로 구분되는 산성강수는

산에 대해 저항력이 약한 지표수의 pH를 낮추었고, 일부의 극심한 피해지역은 알루미늄과 같은 독성금속의 용해로 자연생태계를 파괴하고 있다. 지난 수십년간 지속적으로 증가한 산성오염물은 지표면 이외에 토양밀의 생태계도 점차 오염시키고 있으므로 정확한 오염 메카니즘, 토양산성화의 영향, 그리고 장기적인 대책을 연구하는 것은 중요하다. 토양자체가 매우 큰 산중화용량을 갖는 것으로 생각하기 때문에 토양의 산성화는 극심한 일부 오염지역 지역을 제외하고는 가까운 미래에 심각성을 띠지 않을 것으로 믿어진다. 그러나 일단 산성화되면 회복 불가능하며, 생태계의 파괴는 물론 지하수의 오염으로 인한 인간의 윤택한 삶을 위협하는 미래의 치명적인 환경오염문제로 생각하는 것이 마땅하다.

탄산염(pH 6.2-8.3), 규산염(5.0-6.2), 양이온교환(4.2-5.0), 알루미늄(3.8-4.2), 알루미늄/철(3.0-3.8), 철(2.4-3.0) 완충범위로서, 각각의 pH 범위에서 외부로부터 유입되거나 토양내에서 생성되는 산을 중화한다. 유입된 산을 소모하는 산중화작용은 세기인자인 위의 완충작용으로 본래 토양의 pH가 유지될 수도 있으나, 크기인자인 산중화용량은 감소한다. 한편 토양의 중화반응의 결과는 영양염류의 침출을 가져와 단기적으로는 식물과 나무의 성장에 도움을 주기도 하나, 완충 pH 범위가 낮은 알루미늄 혹은 철 완충영역에 이르면 독성금속의 침출을 초래한다. 또한 음이온(예, 황산이온)은 흡착, 탈착의 과정을 반복하면서 토양에 깊이 침투할 수 있다. 현재 산성오염이 심각하다고 믿어지는 유럽의 독일 지역은 지하수의 상부층에 황산이온이 증가하는 것으로 토양산성화의 심각성이 서서히 나타나고 있다고 믿어진다. 따라서 침출수, 지하수의 산성화는 토양의 pH, 산중화용량, 음이온의 지속적인 측정을 통해 평가되어야 한다.

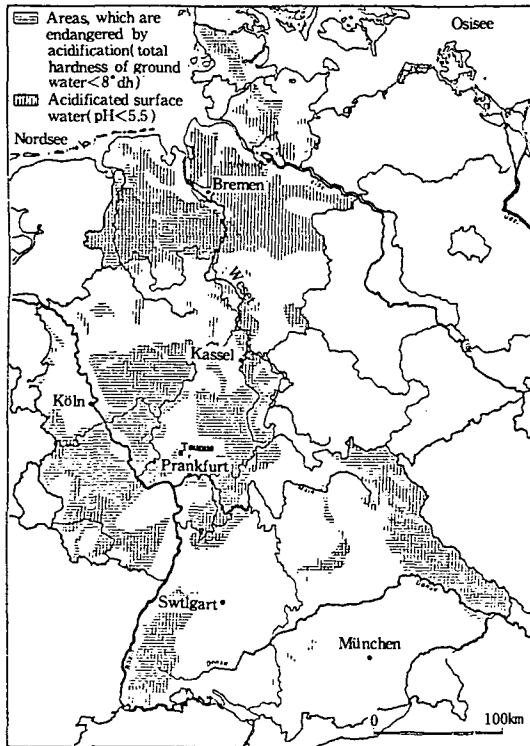


Fig. 10. Acidificated surface waters and areas, where the water is endangered by acidification in the Federal Republic of Germany. (origin; Hydrological Atlas of F R G, Geochemical Atlas of F R G)

산성강수가 토양에 유입되면, 토양은 그 구성성분에 따라 유입되는 산을 소모한다. 토양에 포함되어 있는 구성성분에 따라 6개로 분류되는 완충범위는

참 고 문 헌

Baumgartner, A. and E.Reichel (1975) Die Weltwasserbilanz, München.  
 Bender, F. (1984) Geologie der Kohlenwasserstoffe, Hydrogeologie, Ingenieurgeologie, In: Angewandte Geowissenschaften, Bd. III., Stuttgart.  
 Deutsche Forschungsgemeinschaft (1986) landschaftsökologische Forschungsprojekt, Naturpark Schönbuch, Wissenschaftl. Koordination, G. Einsele, Weinheim.  
 Georgii et al. (1983) Trockene und nasse Deposition säurebildender Verbindungen, VDI-RDL.  
 Grunow, J. (1955) Der Niederschlag im Bergwald, Niederschlagszurückhaltung und Nebelniederschlag, Forstwiss. Centralblatt 74, S.21-36.  
 Hamilton, E.L. and P.B. Rowe (1949) Rainfall interception by chapperal in California. San Fransisco (Calif. Dept. Nat. Ressources. Div. of Forestry.).  
 Hölting, B. (1989) Hydrogeologie, Stuttgart.  
 Keller, H. (1971) Wasserbilanz der Bundesrepublik Deutschland, Umschau Wiss. Technik, 71, S. 73-78

- Krieter, M. (1988) Gefährdung der Trinkwasserversorgung in der Bundesrepublik Deutschland durch "Saure Niederschläge", Eschborn, (DVGW-Schriftenreihe Wasser 57).
- Krieter, M. and K. Haberer (1985) Gefährdung des Grundwassers durch Saure Niederschläge, Weinheim (Vom Wasser, Bd. 64, S. 220-241).
- Krieter, M. et al (1988) Bilanzierung und Prognostizierung der immissionsbedingten Versauerung des Wasservorkommens in Waldökosystemen, Berlin, (UBA-Forschungsbericht Wasser 10204349).
- Leyton, L., et al. (1967) Rainfall interception in forest and moorland, In: W.E.Sopper and H. W.Lull (Eds.), *Forest Hydrology*, Oxford, S. 163-178.
- Matthess, G. and K. Ubell (1983) Allgemeine Hydrogeologie Grundwasserhaushalt, Berlin.
- Mitscherlich, G. (1981) Wald, Wachstum und Umwelt, II. Band, Waldklima und Wasserhaushalt. Frankfurt a.M.
- Richter, D (1989) Ingenieur und Hydrologie, Berlin.
- Seim, R. and G. Tischendorf (1990) Grundlagen der Geochemie. Leipzig.
- Schultz, J. (1988) Die Ökozonen der Erde, Stuttgart. (UTB für Wissenschaft/Uni-Taschenbücher, 1514).
- Ulrich, B. (1981) Ökologische Gruppierungen von Böden nach ihrem chemischen Bodenzustand. *Z. Pflanzenernähr, Bodenk.*, 144, S. 289-305.
- Ulrich, B. and E. Matzer (1983) Abiotische Folgewirkungen der weiteräumigen Ausbreitung von Luftverunreinigungen. Berlin (UFOPLAN Nr. 10402615).
- Umweltbundesamt (Hrsg.) (1984) Gewässerversauerung in der Bundesrepublik Deutschland. Berlin, Materialien 1/84.
- Dass. (Hrsg.) (1986) Boden- und Gewässerversauerung in der Bundesrepublik Deutschland, Berlin, (Texte).
- Voigt, H.J. (1990) Hydrogeochemie, Leipzig.
- Wilhelm, F. (1987) Hydrogeographie, Braunschweig (Das Geographische Seminar).