

산성강하물이 지표수의 산성화에 미치는 영향 II: 컬럼연구 및 현장조사

김영관 · 우경식*

강원대학교 환경공학과

*강원대학교 지질학과

Effect of Acid Deposition on the Acidification of Surface Water II: Column and the Field Studies

Yeong-Kwan Kim · Kyung-Sik Woo*

*Department of Environmental Engineering
and Department of Geology*
Kangwon National University*

ABSTRACT

A column study using artificial acid rain was conducted to evaluate the buffering capacities in soil layer and host rock. In an effort to compare the effect of composition of host rock, two valleys of which compositions of host rock are different were chosen within the study area and the pHs of the water flowing in the valleys were measured from May, 1996 to October, 1996. The pHs of the artificial acid rain prepared by adding appropriate amounts of both sulfuric and nitric acids to distilled water were 3, 4, and 5, and the column effluents were analyzed for major cations and anions. The cation exchange capacities(CECs) of A Horizon and the B Horizon were 9.68 and 6.16 meq/100g, respectively. Compared to the B Horizon, the pH in the column effluent of A Horizon with larger CEC was higher. The sums of Ca^{2+} , Mg^{2+} and Na^+ in the column effluents gradually decreased, indicating the loss of CEC by acid rain. The field study showed that pHs of the surface water in the valleys increased as the water flows downwards. The magnitude of this buffering capacity was greater for the valley in which smectite in addition to kaolinite and illite was a weathered product of host rocks. This also indicates that host rock as well as soil layer retains the buffering capacity.

key word : acid rain, buffering capacity, cation exchange capacity, soil layer, host rock

요 약 문

토양층과 모암층에서의 산성우에 대한 중화능력을 평가하기 위하여 인공강우를 이용한 컬럼실험을 실시하였으며 토양을 이루고 있는 모암 특성의 차이에 의한 산성강하물의 완충효과를 비교하기 위하여 연구지역내의 모암의 조성광물에 차이가 있는 두 개의 골짜기를 선정하고 골짜기에 흐르는 지표수의 pH를 1996년 5월부터 1996년 10월까지 측정하였다. 컬럼실험에서 사용한 인공강우는 증류수에 황산과 질산을 적절히 첨가하여 pH를 각각 3, 4, 및 5로 조절하였으며 컬럼유출수의 주요 양이온과 음이온을 측정하였다. A층위와 B층위의 양이온 교환용량(CEC)은 각각 9.68 meq/100g과 6.16 meq/100g이었으며 인공강우의 살포시 컬럼유출수의 pH는 중간층토양에서보다 양이온 교환용량이 큰 표층토양에서 더 크게 나타났다. 컬럼유출수에서의 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ 의 함이 점차로 감소하여 지속적인 산성우는 토양의 양이온 교환용량을 감소시키는 것으로 나타났다. 현장조사결과에 따르면 골짜기의 하류로 내려옴에 따라 지표수의 pH는 계속 증가하여 하류로 흐르는 과정에서의 완충효과를 나타내었다. 이러한 완충효과는 모암의 조성광물중 kaolinite와 illite 이외에도 smectite를 함유하고 있는 골짜기에서 더 크게 나타나는 것이 특징적이었다. 이 결과는 토양층 뿐만 아니라 모암이 산성우의 완충용량을 가지고 있음을 나타내었다.

주제어 : 산성우, 완충용량, 양이온 교환용량, 토양층, 모암

1. 서 론

산성강하물은 인간활동에 의하여 대기중으로 배출된 황산화물과 질소산화물과 같은 오염물질이 강수에 의하여 지상으로 강하하거나 건조한 기체상태로 지상으로 강하하는 물질로서 산성강우에 의한 피해는 유럽과 북미지역을 비롯하여 전지구적으로 발생하고 있다. 북미 유럽과 캐나다에서는 산성강하물이 울창한 침엽수림과 지표수질 및 생태계에 미치는 피해현상이 나타났으나 우리나라에서는 아직 이와같은 피해가 나타나지 않고 있다. 그러나 중국과 일본을 비롯한 동북아시아지역 국가들로부터 배출되고 있는 산성우 원인물질은 급속히 증가하고 있다. 자료¹⁾에 의하면 한국과 중국, 그리고 일본 3국의 SO_2 와 NO_x 의 총 배출량은 2000년에 2,647만톤과 1,250만톤, 2010년에는 3,974만톤과 1,752만톤까지 증가할 가능성이 있는 것으로 추산되고 있으

며 이로인하여 발생될 수 있는 산성강하물에 의한 피해가 우려된다.

산성강하물에 의한 유입수역의 산성화는 유입되는 산성강하물의 양과 함께 유입수역 주변의 토양학적/지질학적 특성에 좌우된다. 토양은 일반적으로 호수나 하천에 비하여 큰 완충능력(buffering capacity)을 지니고 있는데 토양 중에서 석회암의 함량이 낮은 화강암과 편마암으로부터 풍화된 토양은 완충능력이 비교적 작다. 따라서, 호수 주변의 유입수역이 석회암 지역인 경우 산성강하물은 호수에 유입되기 전에 이미 중화되어 산성강하물의 영향이 나타나지 않을 수도 있으나 수역 주변이 중화능력이 작은 규산염암으로 이루어졌다면 수질의 산성화가 진행될 것이다. 우리나라 지표수에서의 수질의 산성화 징후는 아직 나타나지 않고 있으나 1992년 10월부터 1년간의 측정결과에 의하면 전국의 평균 pH는 4.7~6.4이며, 석회암지역으로서 시멘트공

장이 밀집되어 있는 강원도 단양의 pH가 가장 높게 나타났다²⁾.

최근 강원도 춘천시 동산면 원창리에 위치한 원창댐에 의하여 조성된 저수지를 포함한 지역 내 골짜기의 지표수의 수질조사³⁾에 의하면, 지표수의 pH는 중성 또는 약염기성으로 산성강하물에 의한 지표수의 산성화 현상은 관찰되지 않았다. 그러나 골짜기를 따라 저수지쪽으로 측정지점의 고도가 낮아질수록 지표수의 pH 값은 측정시마다 항상 높게 나타나는 경향을 나타내어 산성 또는 염기성물질로 인한 산염기반응의 영향을 보여주었다. 하류로 내려옴에 따라 이와 같이 pH가 증가한 이유로는 1) 토양층에서의 산성강하물의 중화반응과 2) 지하수가 지표수로 유출되기 전에 모암층을 통과하는 기간동안에 일어난 중화반응에 의한 완충 가능성이 제시되었다. 따라서, 본 연구에서는 컬럼실험을 통하여 토양의 완충능력과 모암내에서의 중화능력을 각각 조사함과 동시에 연구지역내에서 모암의 특성이

다른 두 개의 골짜기에 흐르는 지표수의 pH를 측정함으로써 모암 특성의 차이에 의한 산성강하물의 완충효과를 비교하였다.

2. 실험재료 및 방법

컬럼실험에 사용한 토양과 모암시료는 강원도 춘천시에서 남서방향으로 약 4km 지점에 위치하고 있는 원창댐 상류지역에서 채취하였으며 이 지역의 지질특성 및 골짜기의 위치는 Fig. 1에 표시되어 있다. 시료는 표층 토양(A층위), 중간층 토양(B층위), 그리고 모암(C층위)의 3가지를 채취하여 밀봉상태에서 서늘한 곳에 보관하여 사용하였다. 토양(A층위와 B층위)의 경우는 토양시료를 체로 걸러서 입경이 2mm 미만인 것을 직경 5cm, 높이 30cm의 컬럼에 채우고 실험하였으며 모암(C층위)은 파쇄시킨 다음 직경 10cm, 높이 100cm의 컬럼에 채우고 실험하였다.

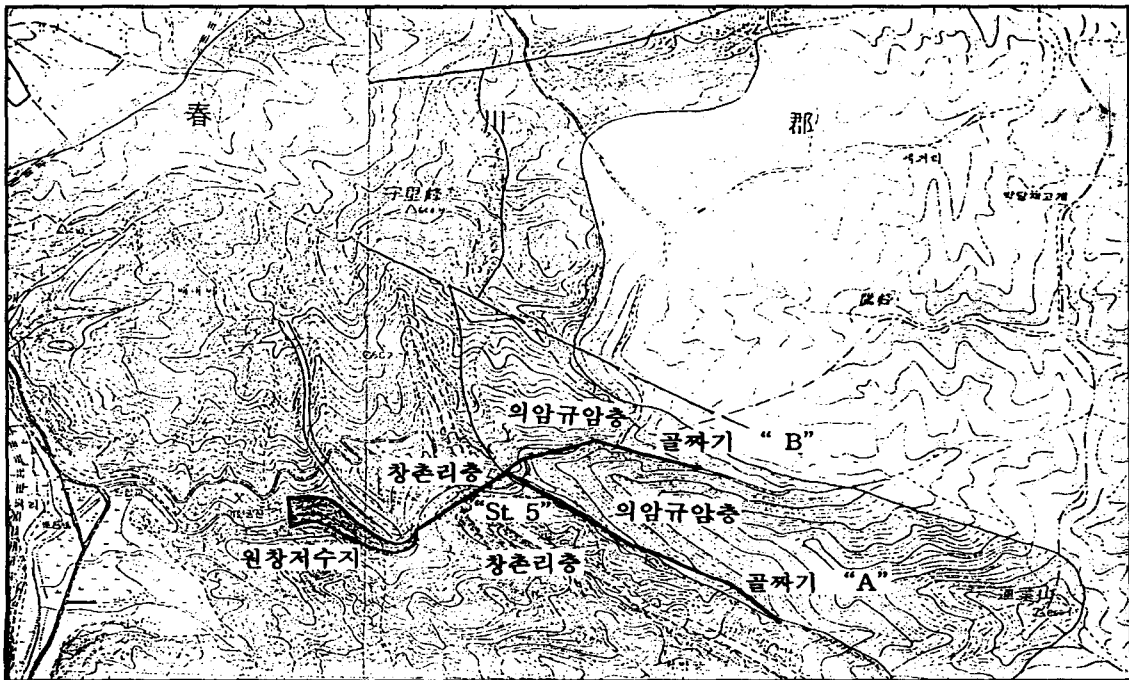


Fig. 1. Location of study area showing "A" and "B" valleys and its geological map.

토양시료의 pH는 시료 5g에 증류수 25ml을 넣어 혼합 후 12시간 shaking을 하고 토양을 거르지 않은 상태에서 pH meter (Mettler 320)를 이용하여 측정하였다. 토양시료의 특성을 파악하기 위해 유기물 함량과 양이온 교환용량(cation exchange capacity, CEC)을 측정하였다⁴⁾.

대기중에 약 350 ppm 정도 존재하는 CO₂ 가스는 물과 반응하여 평형을 이루는데 이때 순수한 빗물의 pH는 5.6으로 약산성이다. 따라서 본 실험에서는 pH를 3, 4, 5의 세가지로 조절한 인공강우를 peristaltic pump를 이용하여 컬럼에 살포하였다. 인공강우의 pH는 황산과 질산을 노르말 농도비 2:1로 혼합한 다음 증류수로 희석하여 준비하였다. 표층토양 컬럼에 살포한 인공강우량은 1.2~1.5 ml/min 이었으며 중간층 토양 컬럼의 경우는 1.4~2.4 ml/min 이었고 파쇄 모암층의 경우는 7.0~9.0 ml/min 이었다. 컬럼을 통과한 유출수는 진공을 가하지 않은 상태에서 약 15~20분 간격으로 포집한 다음 pH를 3회 측정하였다. pH 측정 후 유출수를 0.2μ membrane filter로 여과하여 여과된 유출수의 Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Na⁺의 양이온과 SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻의 음이온을 측정하였다. 양이온과 음이온은 각각 AAS (Varian 20A)와 Ion Chromatography (Dionex 2000)를 이용하여 분석하였다.

실험실에서의 컬럼연구와 병행하여 지표수에서의 모암의 특성에 따른 산성강우의 완충효과를 비교하기 위하여 모암특성에 차이가 있는 연구지역내의 2개의 골짜기("A"와 "B")에서 1996년 5월 부터 1996년 10월 까지 12회에 걸쳐 골짜기에 흐르는 물의 pH를 측정하였다. 모암의 특성을 비교하기 위하여 파쇄된 모암을 X-ray diffractometry(XRD)를 이용하여 분석하였다. X-ray diffractometer (Rigaku model D-MAX 2200V)는 30keV, 20 mA에서 작동되었다. Divergence slit과 scattering slit은 1/2 deg. 이었으며 receiving slit은 0.3 mm 이었다. 암반시료

는 2θ 값이 3°에서 60° 까지 0.04° step width로 연속적으로 scanning 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 컬럼연구

토양분류상 A 층위에 속하는 표층토양은 풍부한 광물질과 생물체의 분해로 인하여 유기물이 축적 또는 산화되는 층으로서 풍화작용이 많이 일어나는 층이며 중간층 토양은 표층으로부터 물질이 전이되며 유기물의 산화가 일어나는 층으로 약간의 풍화작용이 일어나는 층이다. 풍화작용의 산물로서 주로 aluminum silicates 성분인 clay와 humic acids와 같은 유기물질의 (-)전하 표면에 양이온을 흡착시킬 수 있는 용량을 양이온 교환용량(cation exchange capacity, CEC)이라고 하며 CEC는 산성강하물에 의한 토양의 산성화에 대한 민감도(sensitivity)를 결정함에 있어 주요한 인자이다⁵⁾. 그리고 CEC의 대부분은 토양의 base saturation에 기여하고 있는 base cation인 Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺ 등과 결합되어 있다⁶⁾.

본 실험에 사용된 표층토양과 중간층토양 시료의 pH는 각각 5.01과 4.78 이었으며 유기물함량은 각각 10.16%와 5.26%를 나타내었다. 그리고 양이온 교환용량(CEC)은 각각 9.68 meq/100g과 6.16 meq/100g을 나타내었다. 양이온의 교환은 용액내에서의 양이온의 농도를 일정하게 유지시키기 위하여 일어나는 빠른 반응으로서 양이온의 교환은 수소이온 농도의 변화를 최소화하는 완충역할을 한다. 토양에서의 교환될 수 있는 양이온은 한계가 있으며 수소이온의 유입으로 인하여 교환될 수 있는 양이온이 감소되면 산중화능력(acid neutralization capacity, ANC)이 감소됨으로 인해 산성화가 가속화된다.

표층과 중간층 토양, 그리고 파쇄된 암반층의 각각의 컬럼에 pH 3, 4, 5의 인공산성우를 살포 후 변화되는 유출수의 pH를 Figs. 2~4에 나타

내었다. 그림에 따르면 컬럼에서 실험이 진행되는 동안 pH가 지속적으로 증가하여 완충효과가 지속되고 있음을 보여주고 있다.

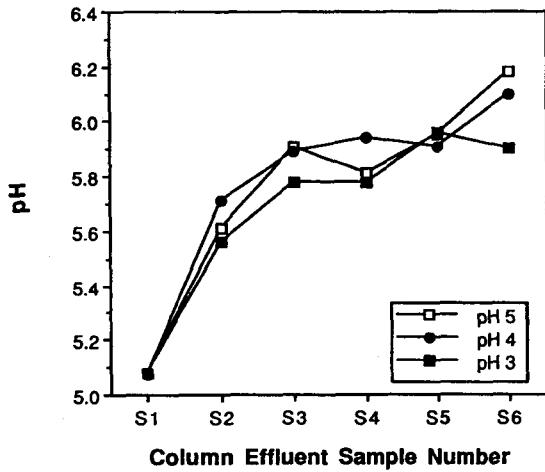


Fig. 2. Change of pH in the successively collected effluent samples from the column of "A Horizon" for rain samples of three different pHs.

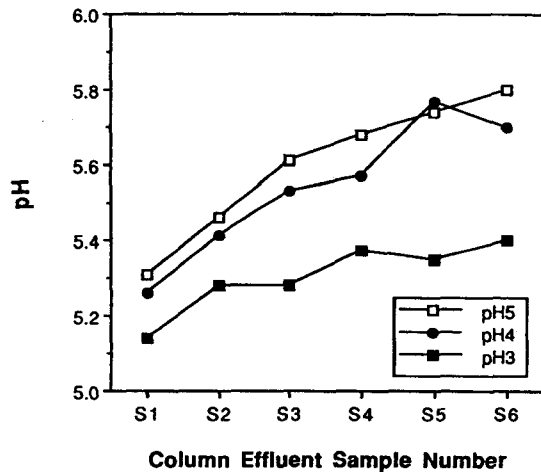


Fig. 3. Change of pH in the successively collected effluent samples from the column of "B Horizon" for rain samples of three different pHs.

실험 초기단계에서의 완충효과는 파쇄된 모암층에서 가장 컸으며 이러한 완충효과는 예상밖

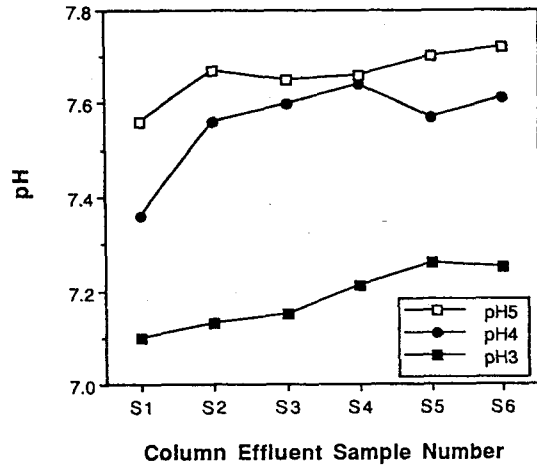


Fig. 4. Change of pH in the successively collected effluent samples from the column of "C Horizon" for rain samples of three different pHs.

으로 매우 크게 나타났다. 모암층에서의 완충효과가 상대적으로 크게 나타난 현상에 대한 고찰은 아래부분에 설명되어 있다. 한편, 실험이 진행되는 기간동안의 전체적인 pH 증가율은 표층토양에서 가장 크게 나타남으로서 표층토양의 완충효과가 타 층에 비하여 지속적으로 발생하고 있음을 보여주고 있다.

Figs. 5~7은 pH 4인 인공강우를 살포 후 일정기간이 경과한 후 포집된 유출수에 존재하는 양이온의 농도변화를 각 층별로 보여주고 있다. 표층토양과 중간층 토양을 비교할 때 양이온 교환용량이 상대적으로 큰 표층토양의 유출수에서 더 많은 양의 양이온이 존재하였다. 이러한 현상은 pH 3과 5의 인공강우의 경우에도 비슷하였으며 본 논문에서는 지면관계상 이 자료는 포함하지 않았다. 토양층에 비해서 파쇄된 모암층의 유출수에서의 양이온의 농도가 더 높게 나타났는데 이것은 모암을 파쇄시킨 결과로 파쇄되지 않은 자연상태의 경우에는 이보다 낮을 것으로 예상된다. 토양에 존재하는 교환가능한 양이온의 성분별 분포를 보면 일반적으로 Ca^{2+} 이나 Mg^{2+}

에 비하여 Na^+ 의 양이 적지만 본 연구의 경우 세 개의 컬럼 모두에서 Na^+ 가 Mg^{2+} 에 비하여 상대적으로 많은 양이 지속적으로 측정되었는데 이러한 이유는 Na^+ 가 Mg^{2+} 에 비하여 토양으로부터 쉽게 용출(leaching) 되었기 때문인 것으로 판단된다. 토양입자로부터의 양이온의 용출은 양이

온과 토양의 표면사이에 존재하는 electrostatic attraction, 즉 전하(charge)와 이온의 반경(radius)에 좌우되는데 Na^+ 은 Ca^{2+} 이나 Al^{3+} 에 비하여 용출이 쉽게 일어나는 이온이다⁴⁾.

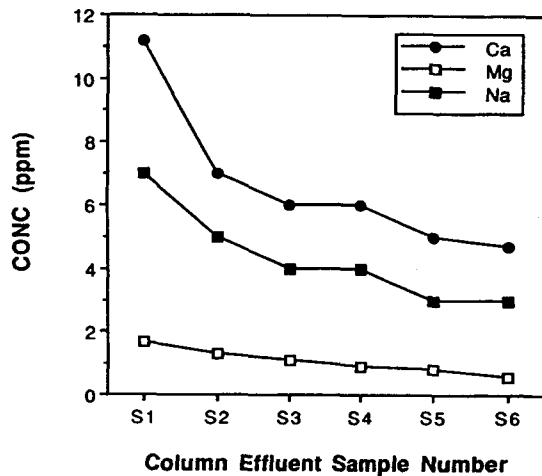


Fig. 5. Cation concentrations profile in the successively collected effluent samples from "A Horizon" after sprinkling artificial rain of pH 4.0.

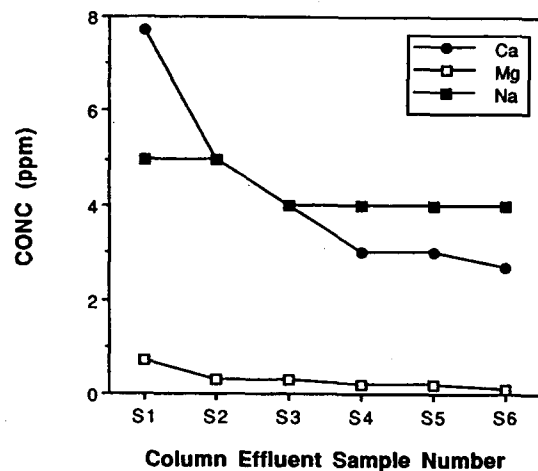


Fig. 6. Cation concentrations profiles in the successively collected samples from "B Horizon" after sprinkling artificial rain of pH 4.0.

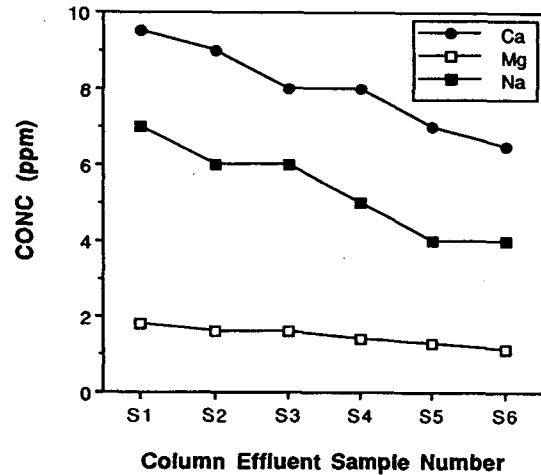


Fig. 7. Cation concentrations profile in the successively collected effluent samples from "C Horizon" after sprinkling artificial rain of pH 4.0.

Fig. 8은 표층토양과 중간층토양에서 토양의 주된 양이온인 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ 이온의 함이 실험의 진행과 함께 점차 감소하고 있음을 보여주고 있는데 이 결과는 교환될 수 있는 양이온이 한계치에 점차적으로 도달하고 있음을 말해주고 있다. 중간층토양의 경우, 시료번호 "S6"에서의 농도의 함이 "S5" 보다 더 높게 나타난 것은 일시적인 현상이었을 것으로 판단된다.

Fig. 9는 pH 4인 인공강우 살포시 층별 유출수에서의 시간에 따른 알루미늄 농도의 변화를 보여주고 있다. 유출수에서의 알루미늄의 농도는 C층위>B층위>A층위 순서로 나타났는데 알루미늄의 발생원을 고려할 때 이는 컬럼실험에 사용된 각 시료내의 gibbsite와 kaolinite의 함유량 때문인 것으로 판단된다. 알루미늄의 함유량이 많을 경우 다음식과 같이 수소이온을 필요로 하기 때문에 Figs. 2~4에서와 같이 완충효과가 A

층위와 B층위에 비하여 크게 나타났다.

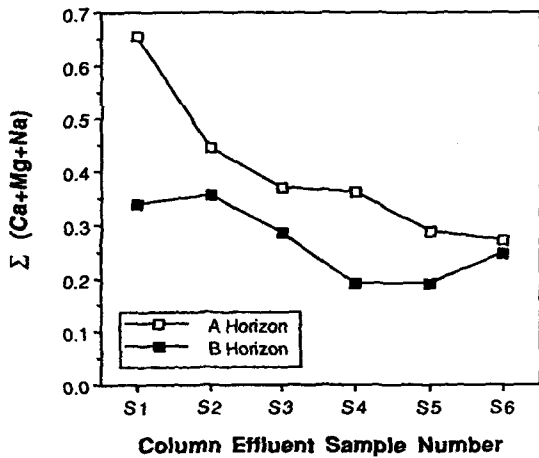
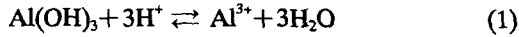


Fig. 8. Variation of the sum of cation concentrations(mmol) in the successive column effluents from "A and B Horizons" for the rain of pH 4.0.

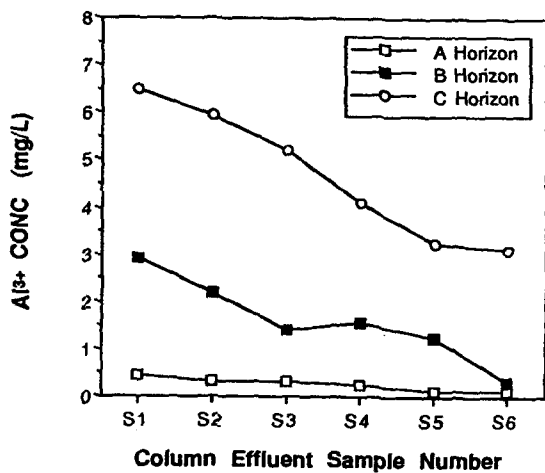


Fig. 9. Concentrations of Al^{3+} in the successive column effluents for the rain of pH 4.0.

토양이 산성화되면 음이온 중에서는 NO_3^- 와 Cl^- 이 가장 쉽게 유실되는데⁷⁾ Fig. 10은 pH 4인 인공강우 살포시 표층토양과 중간층토양 컬럼 유출수에서의 NO_3^- 의 농도변화를 보여주고 있다.

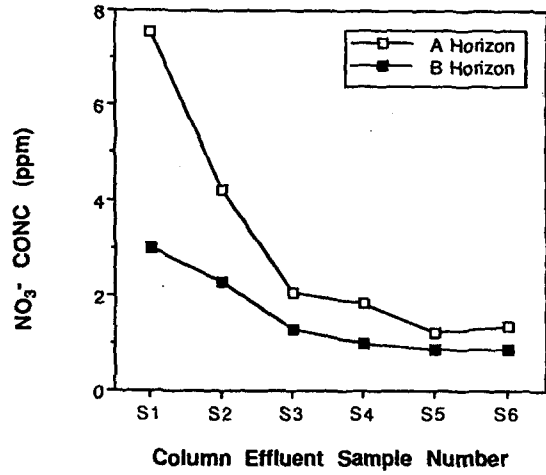
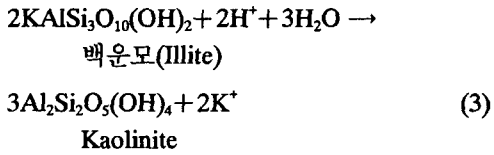
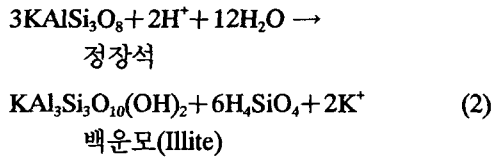


Fig. 10. Concentration of NO_3^- in the successive column effluents for the rain of pH 4.0

3.2 현장조사

풍화작용은 지표면에서 일어나는 자연환경변화 중 가장 광범위하게 일어나는 작용으로서, 이를 통하여 기존에 존재하고 있는 암석이 토양으로 변하게 된다. 암석 및 이를 이루고 있는 광물의 화학적 풍화는 강우량 및 강우의 산도에 따라 조절되며, 암석과 물의 화학적 반응에 따라 조암 광물들이 점토광물로 변한다. 따라서, 토양내에 포함되어 있는 점토광물의 양과 종류는 풍화반응의 속도와 암석을 이루고 있는 광물에 따라 달라지게 된다. 즉, 기반암의 종류는 기반암을 피복하고 있는 토양의 조성광물에 많은 영향을 미치게 된다. 조사된 두 지역의 토양은 크게 두가지로 구분된다. 첫번째 지역 (골짜기 "A")은 주로 규암으로 이루어진 모암위에 발달한 토양으로서, 토양은 주로 유기물로 이루어져 있으며 토양내에 소량의 카올리나이트와 일라이트를 포함하고 있다. 이들 점토광물들은 규암내에 소량 포함되어 있는 백운모, 흑운모 및 정장석이 풍화되어 생성된 것이며 이들의 화학반응은 아래와 같이 간략히 표시된다⁸⁾.



두번째 지역 (골짜기 "B")은 주로 호상 혹은 모편마암으로 구성되어 있으며 이 암석은 주로 석영과 장석이 추가된 우백질부분과 흑운모로 주로 이루어진 흑질부분이 서로 교호되어 호상구조를 보여준다. 이 암석을 이루는 주 구성광물은 석영, 사장석, 정장석, 미사장석 및 흑운모 등이며, 그 이외에도 규선석, 녹니석, 자철석, 저어콘 등이 소량 함유되어 있다. 이 지역의 토양은 첫

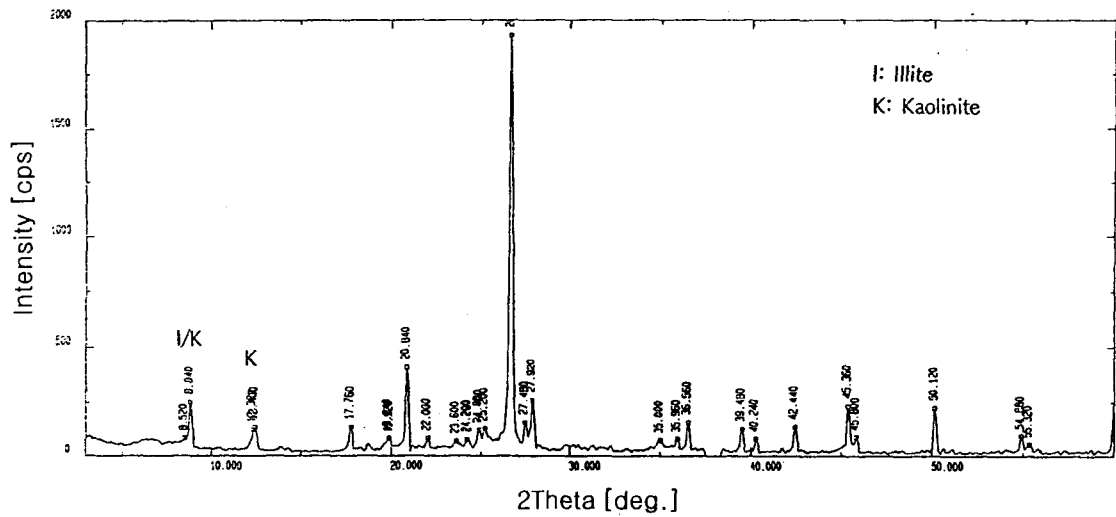


Fig. 11. XRD pattern of the host rock obtained at valley "A". It shows peaks for kaolinite and illite.

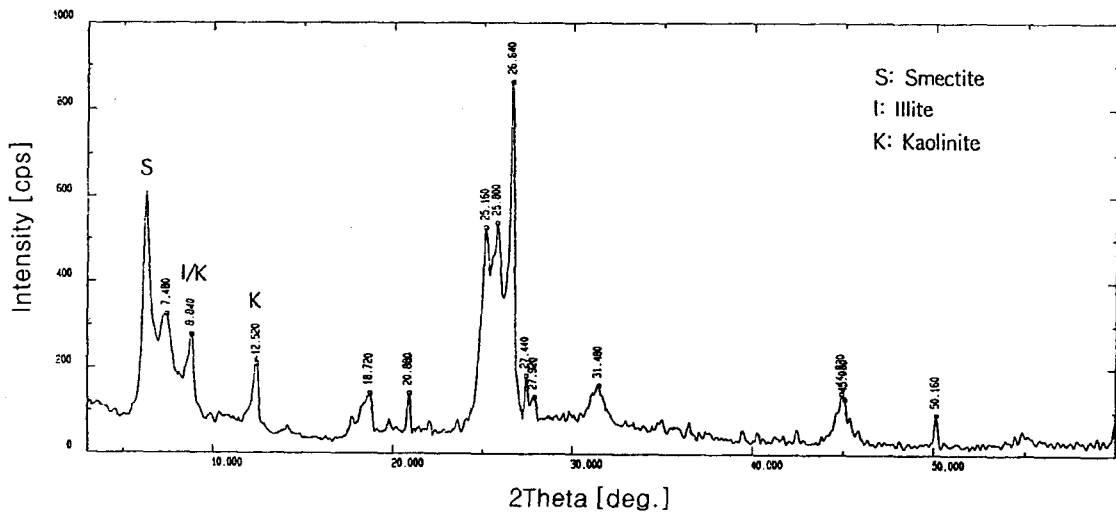


Fig. 12. XRD pattern of the host rock obtained at valley "B". It shows a peak for smectite in addition to kaolinite and illite.

번째 지역에서 나타나는 일라이트와 카올리나이트 외에도 스멕타이트가 다량 포함되어 있다. 이 지역의 토양은 첫 번째 지역에 비하여 유기물의 함량이 적으며 점토광물의 양이 더 많은 것이 특징적이다. 이들 점토광물중 illite와 kaolinite는 정장석과 미사장석의 풍화에 의해, 그리고 smectite는 사장석 및 흑운모의 풍화에 의해 형성된 것이다. 이 지역이 첫번째 지역보다 점토광물의 양이 더 많은 것은 이 지역을 이루는 흑운모 편마암내에 점토광물을 생성하는 조암광물이 더욱 풍부하기 때문이라고 생각된다. 특히, 이 암석을 이루는 주 구성광물인 흑운모와 사장석류는 많은 smectite를 형성하였다. 골짜기 "A"와 골짜기 "B"에서 채취한 모암에 대한 XRD 분석 결과는 각각 Fig. 11과 Fig. 12와 같다. Fig. 12 ("B" 골짜기)는 Fig. 11에 비하여 kaolinite와 illite 이외에도 smectite가 존재하고 있음을 보여주고 있다.

Figs. 13과 14는 조사기간 동안 12회에 걸쳐 각각 "A"와 "B" 골짜기에 흐르는 물의 pH를 측정 한 결과이다. Fig. 13의 경우, 시료채취 지점 중에서 "St. 1"이 가장 상류지점이고 "St. 5"는 "A" 골짜기와 "B" 골짜기에서부터 흘러내리는 물이 합류되는 지점인데 하류로 내려올수록 pH가 증가함을 보여주고 있다. Fig. 14의 경우 상류에서부터 하류로 "St. 6" 부터 "St. 10" 까지 내려오면서 Fig. 13과 같이 pH가 증가함을 보여주고 있는데 그림에서 "St. 5"는 이미 설명된 바와 같이 두 골짜기의 합류지점이다. Fig. 13과 Fig. 14를 비교해 볼 때 상류에서의 pH 값이 Fig. 14에서 더 높게 나타났는데 이것은 "B" 골짜기에 분포하고 있는 토양내의 smectite의 영향 때문인 것으로 판단된다.

4. 결 론

토양층에 인공강우를 통수시킨 컬럼실험과 모

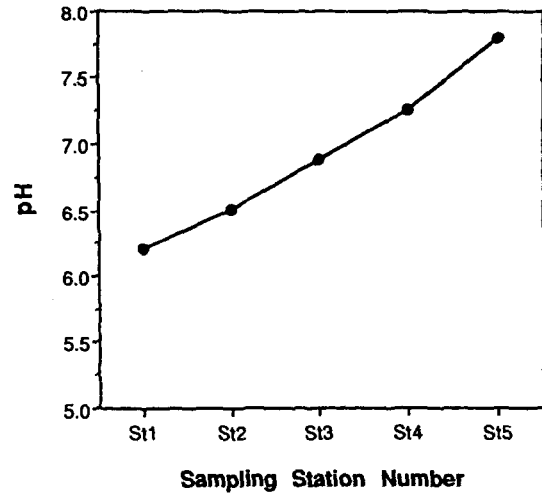


Fig. 13. Average pH values during the study period at five sampling stations along the creek in valley "A".

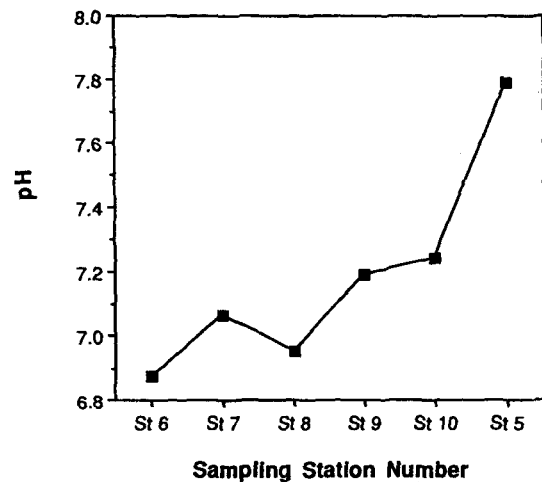


Fig. 14. Average pH values during the study period at six stations along the creek in valley "B".

암의 조성광물의 성분에 차이가 있는 두 개의 골짜기에 흐르는 지표수에 대한 현장조사를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 인공강우의 살포시 pH의 증가는 중간층토양에서보다 양이온 교환용량이 큰 표층토양에서 크게 나타났다. 파쇄된 모암층에서의 pH의

- 증가 또한 크게 나타났는데 이것은 모암층에 존재하는 gibbsite와 kaolinite의 함량때문인 것으로 판단된다.
2. 실험의 진행과 함께 용출되는 양이온(Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+)의 합이 점차로 감소하여 지속 적인 산성우는 토양의 양이온 교환용량을 감소시킬 수 있었다.
 3. 두 개의 골짜기에 흐르는 지표수의 pH 측정결과에 따르면 하류로 내려오며 따라 pH는 계속 증가하여 하류로 흐르는 과정에서의 완충효과를 나타냈다.
 4. 산성우에 대한 완충효과는 골짜기를 이루고 있는 모암의 조성광물의 특성에 따라 차이를 나타냈는데, "A" 골짜기에 비하여 kaolinite와 illite 이외에도 smectite를 함유하고 있는 "B" 골짜기에서 더 크게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 학술진흥재단에서 지원한 1994년도 대학부설연구소 연구과제의 일부로서 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 민병승, "동북아지역의 산성우피해전망과 다자간 환경협력 필요성", 환경포럼, 제4권, 제5호, 한국환경기술개발원 (1997).
2. 심상규, "우리나라 산성비 특성과 감시망 현황", 첨단환경기술, 8, pp.2~9 (1996).
3. 김영관, 이동석, 김만구, 우경식, "산성강하물이 지표수의 산성화에 미치는 영향 I: 현장조사", 토양환경, 제1권, 제2호, pp.15~22 (1996).
4. Rowell, D.L., "Soil Science, Methods & Applications", Ch. 7, Longman Scientific & Technical, England (1994).
5. McFee, W.W., "Atmospheric Deposition: Environmental and Health Effects", Edt. by D. S. Shriner et al., Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI (1980).
6. Howells, G., "Acid Rain and Acid Waters", Ch. 5, Ellis Horwood, West Sussex, England (1990).
7. 대한환경공학회, "최신 환경과학", 동화기술서적 (1996).
8. Goldich, S.S., "A study in rock weathering", *J. Geology*, 46, pp.17~58 (1938).