

## Effectiveness of Acid Injection as a Method to Remove $\text{HCO}_3^-$ in Hydroponic Water

Jeong, Jong Woon<sup>1</sup> · Seung Jae Hwang<sup>1</sup> · Byoung Ryong Jeong<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>Division of Applied Life Science, Graduate School, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

<sup>2</sup>Research Institute of Agriculture and Life Science, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

(\*corresponding author)

### Abstract

High concentrations of  $\text{HCO}_3^-$  (bicarbonate ion) in hydroponic water lead to high pH and to change in solubility, and consequently inhibition of absorption of available ions. An adequate and practical method is needed to remove  $\text{HCO}_3^-$  in the water for hydroponics. To compare the efficiency of  $\text{HCO}_3^-$  removal, the effect of injecting  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  or  $\text{H}_2\text{SO}_4$  was tested. Acid injection was effective to remove  $\text{HCO}_3^-$ . Based on the assumption that an equivalent of  $\text{HCO}_3^-$  ion is neutralized by an equivalent of acid,  $\text{KHCO}_3$  was dissolved in a double distilled water at 50, 100, 150, 200 or 250  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  concentration and either  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  or  $\text{H}_2\text{SO}_4$  was injected at a certain ratio, and the resulting pH change and  $\text{HCO}_3^-$  ion removal was measured. According to the results obtained,  $\text{HCO}_3^-$  in hydroponic water was titrated, and concentration of the residual  $\text{HCO}_3^-$  ion well correlated with the amount of acid injected.

**Key words:**  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , water treatment of commercial hydroponic farms

### 서 언

양액재배에서 수질은 작물생산의 성패를 좌우할 정도로 중요한 요소(Jeong, 1996; Park and Kim, 1991; Park and Kim, 1993)이므로 양액재배를 시작하려는 농민이나 기존의 토양재배에서 양액재배로 전환하려는 농민들이라면 반드시 수질검사를 해야한다. 수질을 분석하고 그 결과를 바탕으로 양액을 조제하는 것이 원칙이나 아직까지 많은 농가에서는 수질분석은 하지만 수질에 따른 양액의 조제에는 관심이 적다.

양액재배에 이용되는 물은 하천수, 지하수, 수돗물, 빗물 등이다. 양액재배에서 원수의 수질불량으로 작황을 불안전하게 하는 요인은 원수 내에 고농도로 함유된 중탄산 이온, 철분 등의 미량원소 및 전기전도도가 높은 경우이다. 특히 pH가 높은 용수의 경우에는 대개 용수 내에 중탄산이 함유되어 있기 때문에 나타나므로 반드시 분석을 실시하여 함유된 중탄산 이온을 적정수준으로 제거해 주어야 한다(Farnham et al., 1977; Jeong, 1996; Schekel and Hanan, 1971). 수질분석을 통한 중탄산 이온의 적절한 제거는 pH 상승과 이에 따른 식물의 양분흡수 저해를 미연에 예방하

여 식물생육에 적합한 균형환경을 제공해준다(Hartz and Hochmuth, 1996). 한편 중탄산 이온은 양액 내의 칼슘이온을 침전시킴으로써 이에 따른 식물체의 낙뢰 이온의 흡수증가와 함께 EC값을 상승시킨다 (Sanchez and Silvertooth, 1996). 양액재배 용수에 과다 함유된 중탄산 이온을 제거하기 위한 방법으로 산첨가법(Jeong, 1996)이 흔히 사용되고 있다.

본 연구는 농가 실정에 맞는 중탄산 이온을 효율적으로 제거하는 방법을 구명하고 쉽게 양액을 조제할 수 있는 방법을 찾고자 수행되었다.

### 재료 및 방법

본 실험에서는 경남지역의 농가를 대상으로 실제 양액재배에 사용하는 물을 채취하여 이용하였다. 세가지 산의 처리 전과 처리 후 용수의 pH와 중탄산 이온 농도의 변화를 조사하였다.

처리 전과 처리 후 용수 시료를 채취하여 50 mL씩 3반복으로 중탄산 이온의 농도를 적정하였다. 산 침가로 인한 중탄산 이온의 중화 효과를 알아보기 위해 3차 증류수 1 L에  $\text{KHCO}_3$  1,641.3 mg을 첨가하여

## 양액재배 용수 중의 $\text{HCO}_3^-$ 이온 제거를 위한 산 첨가의 효과와 효과적인 산 처리방법

1,000 mg·L<sup>-1</sup>의 농축액을 만들고 이를 3차 중류수로 회석하여 50, 100, 150, 200, 250 mg·L<sup>-1</sup>  $\text{HCO}_3^-$ 으로 중탄산 용액을 만들었다. 산을 첨가하기 전 용액 내 중탄산 이온량을 알아내기 위해 50 mL 시료를 적정기 (Titrolin 96, Schott Glaswerke, Mainz, Germany)로 3번복식 적정하였다.

중탄산 이온의 중화를 위해 3종류의 산(질산, 인산, 그리고 황산) 용액을 사용하였다(Table 1). 첨가된 중탄산 이온을 제거하기 위해  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 또는  $\text{H}_2\text{SO}_4$  원액을 Table 2의 하단에 나타낸 공식에 맞추어 중탄산 이온의 중화를 위한 적정 농도를 계산 (Table 2)한 후, 마이크로피펫을 사용하여 각 농도의 중탄산 용액에 첨가하고, 첨가 후 용액 내에 중탄산 이온의 잔류 여부를 알아보기 위해 용액시료 50 mL씩을 3번복으로 적정하였다.

실제 고농도의 중탄산 이온이 문제시되는 양액재배 농가에서 채취한 2가지의 원수를 시료로 하여 산을 첨가하지 않은 원수와 원수 1,000 mL에 Table 2의 각 농도별로  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 또는  $\text{H}_2\text{SO}_4$  원액을 일정량 씩 첨가량을 증가하여 처리 후 용액 내에 잔류하는 중탄산 이온 농도를 적정하였다.

이는 산의 종류마다 결합되어 있는 분자간 반응에 따른 차이로 설명할 수 있는데  $\text{HNO}_3$ 와  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 에 비교해서  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 의 반응성이 매우 높음을 의미한다.

## 결과 및 고찰

산첨가법에서는 3차 중류수에 0, 50, 100, 150, 200, 250 mg·L<sup>-1</sup>의  $\text{KHCO}_3$ 를 각각 첨가하여 중탄산 용액을 만들고 Table 2의 계산식에 따라 산을 첨가한 후의 중탄산 이온의 적정치는 Fig. 1과 같은 결과를 나타냈다.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 를 사용했을 때 이 농도의 높고 낮음에 관계없이 중탄산 이온 잔류량을 완전히 제거하였고, 그 반응은 직선적이며 매우 높았다. 또한  $\text{HNO}_3$ 를 사용했을 때도 농도가 높아짐에 따라 소량의 중탄산 이온이 잔류하였으나 제거 효과면에서  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 와 유사한 효과를 나타냈다. 그러나  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 를 사용했을 때 중탄산 이온의 농도가 높을수록 산 첨가의 효과가 감소하였고 그 반응은 2차회귀 곡선을 나타내어 3종류의 산 중에서 가장 저조한 효과를 나타냈다. 이는 산의 종류마다 결합되어 있는 분자간 반응에 따른 차이라고 설명할 수 있는데,  $\text{HNO}_3$ 와  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 에 비해  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 의 반응성이 매우 높음을 의미한다.

중탄산 이온의 농도가 높은 농가에서 채취한 2가지 원수에  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 또는  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 를 첨가함에 따라 중탄산 이온의 변화가 Fig. 3과 같이 줄어드는 경향을 나타냈다. 따라서 중탄산 이온은 양액 속에 요구되는 음이온의 종류에 따라 동량의  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 또는  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 를 첨가하여 중화시키는 기준을 정할 수 있었다. 예를 들어 원수의 수질분석 결과 충분한  $\text{SO}_4^{2-}$ 을 함유하고 있다면  $\text{HNO}_3$  또는  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 를 사용하여 원수 내의 중탄산 이온을 간단하게 제거할 수 있다. 그리고 3차 중류수에 중탄산 이온을 인위적으로 첨가하고 산을 처리한 결과와 농가의 원수에 산을 처리해 본 결과 같은 결과가 나왔기 때문에 Fig. 2의 회귀방정식을 얻을 수 있었고, 이 결과를 이용하여 중탄산 이온 농도에 따른 산의 첨가량을 계산할 수 있다.

**Table 1.** Acids used to neutralize  $\text{HCO}_3^-$  ion.

| Acids                   | Ionization                             | Equivalent to neutralize bicarbonate ion (g) | Specific gravity |
|-------------------------|--|--|------------------|
| $\text{HNO}_3$          | $\text{H}^+ + \text{NO}_3^-$           | 63   | 1.84             |
| $\text{H}_3\text{PO}_4$ | $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ | 98   | 1.71             |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$ | $2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$       | 49   | 1.42             |

**Table 2.** Amount of acids added to neutralize  $\text{HCO}_3^-$  contained in deionized water.

| Acid                    | $\text{HCO}_3^-$ conc. ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) in deionized water |       |        |        |        |        |
|-------------------------|---|-------|--------|--------|--------|--------|
|                         | 50  | 100   | 150    | 200    | 250    | 300    |
| $\text{HNO}_3$          | 36.40   | 72.70 | 109.10 | 145.50 | 181.80 | 218.20 |
| $\text{H}_3\text{PO}_4$ | 47.00   | 94.00 | 140.90 | 187.90 | 234.90 | 281.90 |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$ | 21.80   | 43.70 | 65.50  | 87.30  | 109.10 | 131.00 |

$$\text{HNO}_3 \text{ supplement (mL} \cdot \text{L}^{-1}\text{)} = \text{HCO}_3^- (\text{ppm}) \div 61 (\text{HCO}_3^- \text{ equivalent}) \times 63 (\text{HNO}_3 \text{ equivalent}) \div 1.84 (\text{HNO}_3 \text{ specific gravity})$$

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ supplement (mL} \cdot \text{L}^{-1}\text{)} = \text{HCO}_3^- (\text{ppm}) \div 61 (\text{HCO}_3^- \text{ equivalent}) \times 98 (\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ equivalent}) \div 1.71 (\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ specific gravity})$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ supplement (mL} \cdot \text{L}^{-1}\text{)} = \text{HCO}_3^- (\text{ppm}) \div 61 (\text{HCO}_3^- \text{ equivalent}) \times 49 (\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ equivalent}) \div 1.42 (\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ specific gravity})$$

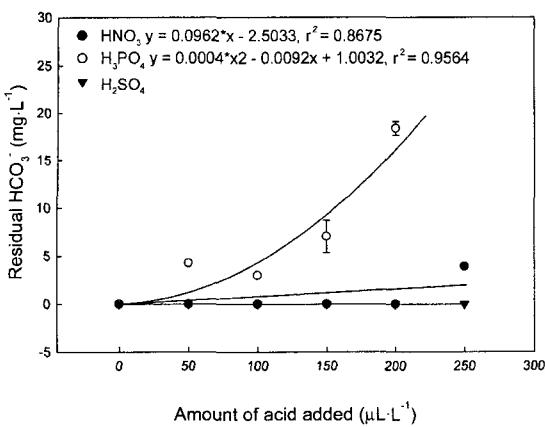


Fig. 1. Response curve of acid addition used to neutralize  $\text{HCO}_3^-$  in deionized water. Vertical bars represent standard errors of means. In some cases, the error bar is obscured by the symbol.

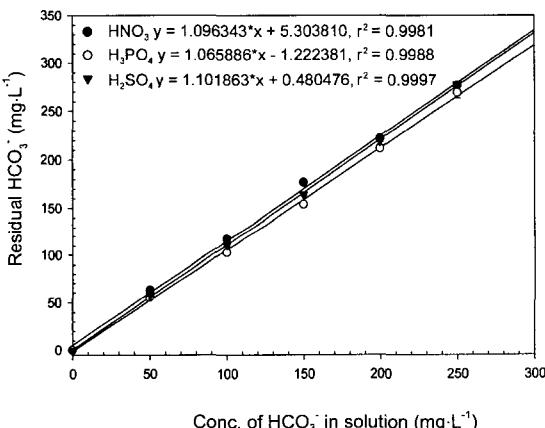


Fig. 2. Response curves of acid addition used to neutralize  $\text{HCO}_3^-$  in deionized water. Vertical bars represent standard errors of means. In some cases, the error bar is obscured by the symbol.

일반 양액재배 농가에서 원수 중의 중탄산 이온의 함량이 문제시 된다면 Fig. 2의 회귀방정식과 Table 3을 적용하여 수질검사 결과에 따른 적당한 산을 선택하여 중탄산 이온의 수치에 따라 간단하게 처리할 수 있을 것으로 사료된다. 또한 중탄산 이온은 원수 중에서 pH 등의 중화작용도 하므로 0.5 mmol 정도까지는 함유되어 있어도 좋으나(Hanan and Holly, 1974; Hanan et al., 1978; Johnes, 1983) 그 이상의 농도에서는 강alkali성이 되어 다른 이온의 유용도와 양분의 흡수를 저해하므로 작물의 생육에 지장을 초래할 수 있다. 따라서 적정 수준으로의 조정이 필요하다.

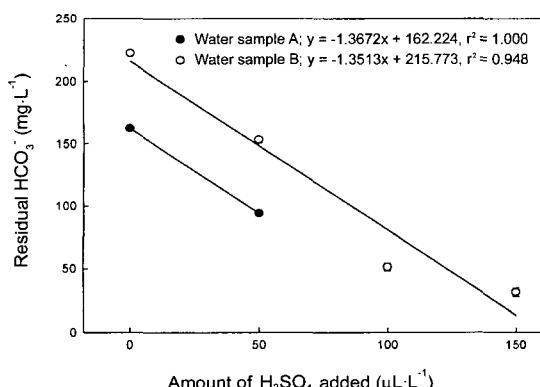
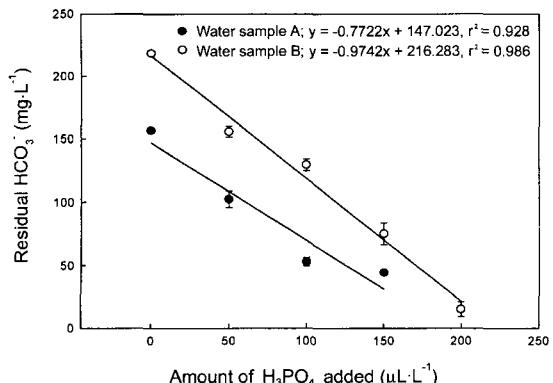
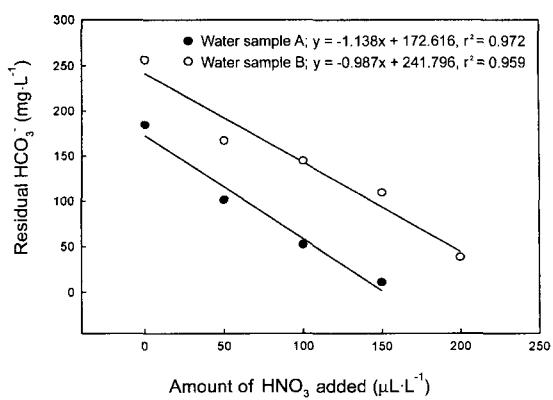


Fig. 3. Titration response curves of water samples to addition of different acids. Vertical bars represent standard errors of means. In some cases, the error bar is obscured by the symbol.

Whipker 등(1996)은 중탄산 이온과 pH와의 상호관계를 증명해 보임으로써 일カリ 중화를 위해 원수 내에 첨가하는 산의 종류와 표준농도 및 효과에 관한 정보를 제공하였는데 그 결과는 본 실험과 유사하였다.

이상의 결과로 양액 조성에 사용된 음이온의 종류에 따라 동일 농도의  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 또는  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 를 선

## 양액재배 용수 중의 $\text{HCO}_3^-$ 이온 제거를 위한 산 첨가의 효과와 효과적인 산 처리방법

**Table 3.** Amount of acid added to neutralize  $\text{HCO}_3^-$  in water (See the regression curves in Fig. 2).

| $\text{HCO}_3^-$<br>conc. in<br>water<br>( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | F(x), Amout of acid ( $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ ) added to<br>remove $\text{HCO}_3^-$ in water ( $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ ) |   |   |
|--|--|---|---|
|  | HNO <sub>3</sub>   | $\text{H}_3\text{PO}_4$                   | $\text{H}_2\text{SO}_4$                 |
|  | Coefficients:<br>b[0] 5.30<br>b[1] 1.10  | Coefficients:<br>b[0] -1.22<br>b[1] 1.066 | Coefficients:<br>b[0] 0.48<br>b[1] 1.10 |
| r <sup>2</sup>   | 0.998  | 0.999                                     | 0.999                                   |
| 0  | 5.3  | -1.2                                      | 0.5                                     |
| 5  | 10.8   | 4.1                                       | 6.0                                     |
| 10   | 16.3   | 9.4                                       | 11.5                                    |
| 15   | 21.7   | 14.8                                      | 17.0                                    |
| 20   | 27.2   | 20.1                                      | 22.5                                    |
| 25   | 32.7   | 25.4                                      | 28.0                                    |
| 30   | 38.2   | 30.8                                      | 33.5                                    |
| 35   | 43.7   | 36.1                                      | 39.0                                    |
| 40   | 49.2   | 41.4                                      | 44.6                                    |
| 45   | 54.6   | 46.7                                      | 50.1                                    |
| 50   | 60.1   | 52.1                                      | 55.6                                    |
| 55   | 65.6   | 57.4                                      | 61.1                                    |
| 60   | 71.1   | 62.7                                      | 66.6                                    |
| 65   | 76.6   | 68.1                                      | 72.1                                    |
| 70   | 82.0   | 73.4                                      | 77.6                                    |
| 75   | 87.5   | 78.7                                      | 83.1                                    |
| 80   | 93.0   | 84.0                                      | 88.6                                    |
| 85   | 98.5   | 89.4                                      | 94.1                                    |
| 90   | 104.0  | 94.7                                      | 99.6                                    |
| 95   | 109.5  | 100.0                                     | 105.2                                   |
| 100  | 114.9  | 105.4                                     | 110.7                                   |
| 105  | 120.4  | 110.7                                     | 116.2                                   |
| 110  | 125.9  | 116.0                                     | 121.7                                   |
| 115  | 131.4  | 121.4                                     | 127.2                                   |
| 120  | 136.9  | 126.7                                     | 132.7                                   |
| 125  | 142.3  | 132.0                                     | 138.2                                   |
| 130  | 147.8  | 137.3                                     | 143.7                                   |
| 135  | 153.3  | 142.7                                     | 149.2                                   |
| 140  | 158.8  | 148.0                                     | 154.7                                   |
| 145  | 164.3  | 153.3                                     | 160.3                                   |
| 150  | 169.8  | 158.7                                     | 165.8                                   |
| 155  | 175.2  | 164.0                                     | 171.3                                   |
| 160  | 180.7  | 169.3                                     | 176.8                                   |
| 165  | 186.2  | 174.6                                     | 182.3                                   |
| 170  | 191.7  | 180.0                                     | 187.8                                   |
| 175  | 197.2  | 185.3                                     | 193.3                                   |
| 180  | 202.6  | 190.6                                     | 198.8                                   |
| 185  | 208.1  | 196.0                                     | 204.3                                   |
| 190  | 213.6  | 201.3                                     | 209.8                                   |
| 195  | 219.1  | 206.6                                     | 215.3                                   |
| 200  | 224.6  | 212.0                                     | 220.9                                   |
| 205  | 230.1  | 217.3                                     | 226.4                                   |
| 210  | 235.5  | 222.6                                     | 231.9                                   |
| 215  | 241.0  | 227.9                                     | 237.4                                   |
| 220  | 246.5  | 233.3                                     | 242.9                                   |
| 225  | 252.0  | 238.6                                     | 248.4                                   |
| 230  | 257.5  | 243.9                                     | 253.9                                   |
| 235  | 262.9  | 249.3                                     | 259.4                                   |
| 240  | 268.4  | 254.6                                     | 264.9                                   |
| 245  | 273.9  | 259.9                                     | 270.4                                   |
| 250  | 279.4  | 265.2                                     | 275.9                                   |

택하여 첨가하면 중탄산 이온을 손쉽게 중화 할 수 있으리라 판단된다. 원수 내 중탄산 이온의 효과적인 처리방법으로써 산 용액( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  및  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )의 첨가법이 매우 효과적인 결과를 얻었으며, 경남 지역의 일부 양액재배 농가에서 용수의 수질분석결과 중탄산 이온이 문제가 되어 왔지만 현재는 본 실험의 Fig. 2 의 회귀방정식과 Table 3을 이용하여 중탄산 이온을 처리하고 있다.

## Acknowledgement

This study was financially supported by Grants for University-Affiliated Research Institutes, Korea Research Foundation.

## Literature Cited

- Farnham, D.S., R.S. Ayers, and R.F. Hasek. 1977. Water quality affects ornamental plant production. Univ. of California, Div. of Agr. Sci. Leaflet 2995.
- Hanan, J.J. and W.D. Holley. 1974. Hydroponics. Colorado State University Experiment Station, Fort Collins, Colorado, General Series 941. p. 21.
- Hanan, J.J., W.D. Holley and K.L. Goldsberry. 1978. Greenhouse Management. Springer-Verlag, Berlin.
- Hartz, T.K. and G.J. Hochmuth. 1996. Fertility management of drip-irrigated vegetables. HortTechnology 6:168-172.
- Jeong, B.R. 1996. The property of fertilizers for hydroponics and formulation of nutrient solutions. Hydroponic Research 1:110-118 (In Korean).
- Johnes, J.B., Jr. 1983. A guide for the hydroponic and soilless culture growers. Timber Press, Portland, Oregon. p. 124.
- Park, K.W. and Y.S. Kim. 1993. Theory and practice of hydroponics. Korea University Press. p. 301.
- Park, S.G. and K.Y. Kim. 1991. Hydroponics: From beginning to industrialization. Ohsung Press. p. 482.
- Sanchez, C.A. and J.C. Silvertooth. 1996. Managing saline and sodic soils for producing horticultural crops. HortTechnology 6:99-107.
- Schekel, K.A. and J.J. Hanan. 1971. Nitrogen sources for carnations and general limits on saline waters. Colorado Flower Growers's Assoc. Bull. 253:1-4.
- Whipker, B.E., P.A. Hammer., P.V. Nelson., W.C. Fontenol, and D.A. Bailey. 1996. Development and assessment of an acidification calculator for irrigation water alkalinity regulation. HortScience 31:752 Supplement.

## 양액재배 용수 중의 $\text{HCO}_3^-$ 이온 제거를 위한 산 침가의 효과와 효과적인 산 처리방법

정종운<sup>1</sup> · 황승재<sup>1</sup> · 정병룡<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>경상대학교 대학원 응용생명과학부, <sup>2</sup>경상대학교 농업생명과학연구원

### 적  요

양액재배 용수 내에  $\text{HCO}_3^-$ (중탄산 이온)이 많이 존재하면 배지의 pH가 높아져서 알칼리성이 되고 다른 유용 이온의 용해도와 흡수를 저해하므로 중탄산 이온의 제거를 위한 적절한 방법이 필요하다. 중탄산 이온을 제거하기 위해 실제 농가에서 사용하고 있는 용수를 재료로 산 용액( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  및  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )의 침가법을 이용하여 중탄산 이온을 처리하였다. 적정기를 이용하여 처리 전과 후 시료의 중탄산 이온을 적정한 결과 산의 침가량에 비례해서 중탄산 이온 농도가 감소하였다.  $\text{KHCO}_3$ 을 3차 종류수에 침가하여 50, 100, 150, 200, 250  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 의 중탄산 용액들을 만들고, 각각  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  또는  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 을 일정 비율로 침가한 결과 pH도 교정되고 중탄산 제거에도 효과적이었다. 이 결과에 따라 양액재배를 하고 있는 농가에서 사용하고 있는 용수의 중탄산 이온의 함량을 적정하고 각 산을 침가한 후 전류량을 적정한 결과 중탄산 이온의 제거 효과를 보였다.

주제어 : 질산, 인산, 황산, 농가 원수 처리