

# 산성비 식물에 미치는 영향 연재 I

김준호 / 서울대학교 식물학과

## 서론

산성비(acid rain)라는 용어는 1872년에 Smith에 의하여 저술된 "Air and Rain: The Beginning of a Chemical Climatology"에서 처음으로 쓰여졌다. Smith는 산업혁명이후 영국의 공업단지인 Manchester와 독일의 빗물에 황산, 산성황산염, 황산암모늄 등이 들어 있음을 확인하고, 그 원인이 석탄연소, 유기물의 분해에 있음을 지적하였다. 그러나 그 용어는 오랫동안 잊혀진채 지나다가 미국의 생태학자 Gorham에 의하여 재발견 되었다. Gorham은 1955-65년에 Canada와 England에서 수집한 자료를 근거로하여 산성비가 화석연료의 소비량과 비례하고, 호소 표층수의 알칼리도를 소실시키며, 그 원인이 되는 물질이 황산이고, 그것에 의해 식물, 토양, 호수가 열악하게 되며, 사람의 기관지염 발생률과 관계가 있다고 지적하였다.

한편, Sweden의 토양학자 Engner는 1940년 대에 공기중의 무기염류가 식물의 생장에 미치는 영향을 밝힐 목적으로 빗물 성분의 측정망을 구성하여 그의 산성도와 주요성분을 분석하였고 그 측정망을 전 Europe에 확장하였다. 더욱이 Sweden의 토양학자 Oden은 육수생태계에 미치는 산성강하물과 대기화학의 중요성

을 인식하고, 1961년에 Scandinavian의 표층수 측정망을 구성하였다. 그는 산성강하물이 Europe의 넓은 지역에서 떨어져 빗물과 지표수를 점차 산성화 시키고, 발생역에서 생긴 강하물이 100-200km의 먼거리의 침착역에 떨어지되 계절적으로 강하량이 다르며 그 물질이 황(S)과 질소(N)를 포함하고 있음을 밝혔다. 그리고 Oden은 산성강하물에 의한 표층수의 화학변화, 물고기의 감소, 토양으로 부터의 유독금속의 용출, 삼림의 쇠퇴, 식물의 병해증가, 문화재의 가속적 손상을 예측하였다. 이 연구결과에 자극되어 Norway에서는 1972년에 산성비와 삼림 및 물고기에 대한 연구계획을 발족시켰고(SNSF 계획), 1973-1975년에 동·서 Europe에서 대기중 황의 장거리 수송과 침착에 관한 연구(OECD 계획)를 수행하였으며, Europe 경제위원회에서는 1977년에 대기오염물질의 감시와 장거리수송평가에 관한 공동계획(EMEP 계획)을 시작하였다.

한편, Canada에서는 금속제련소가 있는 Ontario주 Sudbury에서 멀리 떨어진 호소의 물고기가 1970년대 초부터 감소하는 현상에 주목하여 1976년에 강수채수망(CANSAP)을 구성하였다. 미국에서는 New York주의 Adirondack국립공원 호소의 물고기가 죽어가는 현상을 발견하고, 1978년에 대기침착물의 연구계획(N

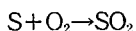
ADP)을 수립하였다. 그리하여 1981년까지 Canada와 미국에는 각각 50개와 93개 지점에 채수지점이 설치되어 북미의 2/3지역에 확대되었다. 이들 양국 정부는 1980년에 산성비를 비롯한 대기오염대책 합의각서에 조인하여 공동연구를 시작하였다. 한국에서는 필자의 연구실에서 1980년부터 서울대학교구내에서 빗물의 pH를 측정하여 왔고 Kim과Park (1985)이 1982년도의 서울 시내 산성비 분포를 작성하였으며 대도시지역에는 산성비가 내리지만 중, 소 농촌지역에서는 정상비가 내리고 있음을 밝혔다. 그리고 1990년도에는 중, 소도시에도 산성비가 내리고 있고, 더구나 대도시 주변에는 산림의 쇠퇴로 여겨지는 중후도 관찰하고 있다. 산림청임업시험장(1988)에서는 산성비와 관련된 임목 및 토양의 조사를 실시하였다. 유(1990)는 인공산성빗물을 콩, 청갈참 및 리기다소나무의 잎에산포하여  $Ca^{2+}$ · $K^+$ 보다 많이 세탈되고 토양에 관류하여 사토가 사양토보다, 그리고 다유기물토가 소유기물토보다 양이온이 많이 세탈됨을 밝히고 있다.

## 산성비의 생성

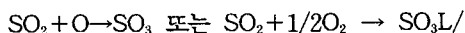
산성비가 생기는 원인은 주로 화석연료에 함유된 S, 물질이 연소할 때 생기는  $NO_x$ , 배기가스에 들어있는 탄화수소 및 해염에서 유래한 염화물이다. 이들은 인간의 활동에 의하여 대기중에서 변환하거나 자연계에서 발생하여 산성비를 생성한다. 다음에 산성비의 주요 발생원을 살펴본다.

### (1) 황산화물

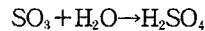
우리가 소비하는 석탄속에는 S가 0.5-2.5%함유되어 있는데 그 중의 약1/2이 유기황이고 나머지가 무기황( $FeS_2$ ,  $Fe(SO_4)_3$ ,  $MgSO_4$ ,  $CaSO_4$ )이며, 석유속에는 S가 0.1-6%만큼 함유되고 있고, 그것을 분류한 제품속의 S는 휘발유, 등유(S함량 0.01-0.5%), 경유(0.5%), 중유(0.5-3%)의 순으로 적게 들어 있다. 화석연료속의 S가 연소되면 다음과 같이 이산화황이 생긴다.



$SO_2$ 는 불 속에서 그 일부(약 1%)가 다음과 같이 반응하여 삼산화황( $SO_3$ )이 생긴다.



$SO_3$ 는 공기중의 수증기와 대단히 빨리 반응하여 황산( $H_2SO_4$ )이 생긴다.

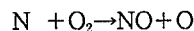
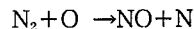
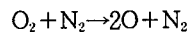


$H_2SO_4$ 는 증기압이 대단히 낮으므로 빨리 입자로 되어 황산 mist가 생긴다. 이것이 산성비나 산성안개의 한 원인이 되는 것이다. 이밖에 자연의 습지에서 유기물이 세균에 의하여 황화수소( $H_2S$ )와 화산에서  $SO_2$  및  $H_2S$ 가 방출되어 대기중에서 변환된 다음 산성비의 원인물질이 된다.

### (2) 질소산화물

물질이 연소될 때 산화질소( $NO$ )와 이산화질소( $NO_2$ ) (이들을 통털어서  $NO_x$ 라고 함)가 발생하는데,  $NO_x$ 는 고온에서  $N_2$ 와  $O_2$ 가 반응하여 생기는 thermal  $NO_x$ 와 본래 연료속에 함유되어 있던 CN화물, pyridine, quinoline등의 질소화합물이 산화되어 생기는 fuel  $NO_x$ 로 구별된다.

Thermal  $NO_x$ 의 발생기작은 다음과 같다.



또한 불속에서는  $H + O_2 \rightarrow OH + O$ ,  $O + H_2 \rightarrow OH + H$ ,  $O + H_2O \rightarrow 2OH$ ,  $H_2O \rightarrow 1/2H_2 + OH$ 의 반응에 의하여 O, H가 생기고, 이것이 다음 반응에 따라 NO가 생긴다.  $N + OH \rightarrow NO + H$ , 한편 대기중에는 NO,  $NO_2$  이외에도  $N_2O$ ,  $NO_3$ ,  $N_2O_3$ ,  $N_2O_4$ ,  $N_2O_5$ 등이 존재한다.

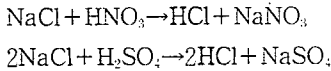
### (3) 탄화수소

자동차 엔진과 같은 내연기관에서는 냉각된 Cylinder벽에 부착한 탄화수소가 불완전 연소를 하거나 타지 않은 상태로 방출되어 배기가스속에 탄화수소가 섞여 나온다. 이렇게 하여 자동차 배기가스속에는 paraffine계, olefin계, 방향족계 및 acetylene이 들어있다. 이들이 대기중에서 산화되어 개미산과 같은 유기산이 생긴다. 이밖에 습지나 광산에서는 methane이 발생하고, 침엽수림에서는 terpene이 발생한다. 이들이 대기중에서 산화됨으로써 산성비를 생성한다.

### (4) 염화물

대기중에는 염화수소와(HCl)와 염소(Cl)가 들어있

다. HCl은 염산과 염소화합물을 제조하거나 사용할 때 방출된다. 또 HCl은 석탄속에 Cl이 0.07-0.2%, 석유속에 0.1-4.6%만큼 포함되어 있으므로 이들은 연소할 때 발생한다. 그리고 plastic폐물을 연소하면, poly염화 vinyl(Cl 함량 57%), poly염화vinylidene (73%), neoprene (40%) 등에 포함된 Cl가 HCl로 방출된다. 한편, 바닷물속의 소금입자가 대기중에 존재하는 질산(HNO<sub>3</sub>)과 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 입자와 반응하여 다음과 같이 HCl이 생겨서 빗물에 녹는다.



### (5) 대기중에서의 산성비의 형성

대기중에서 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>x</sub>는 변환하여 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 HNO<sub>3</sub>를 생성하는데 그 변환은 기체속과 액체속(구름과 빗방울)에 따라 각각 다르게 일어난다. 공기(기체)속에서는 SO<sub>x</sub>가 자외선이나 O<sub>2</sub>에 대하여 비교적 안정한다. 그러나, SO<sub>2</sub>는 OH와 다음과 같이 반응한다.

SO<sub>2</sub> + OH + M → HOSO<sub>2</sub> + M (M은 산소 또 질소분자) 이 반응속도는 OH농도에 따라 1시간에 1-3%의 비율로 변환한다. 여기에서 생긴 HOSO<sub>2</sub>는 다음 반응으로 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 생성하여 빗물속에 녹는다.

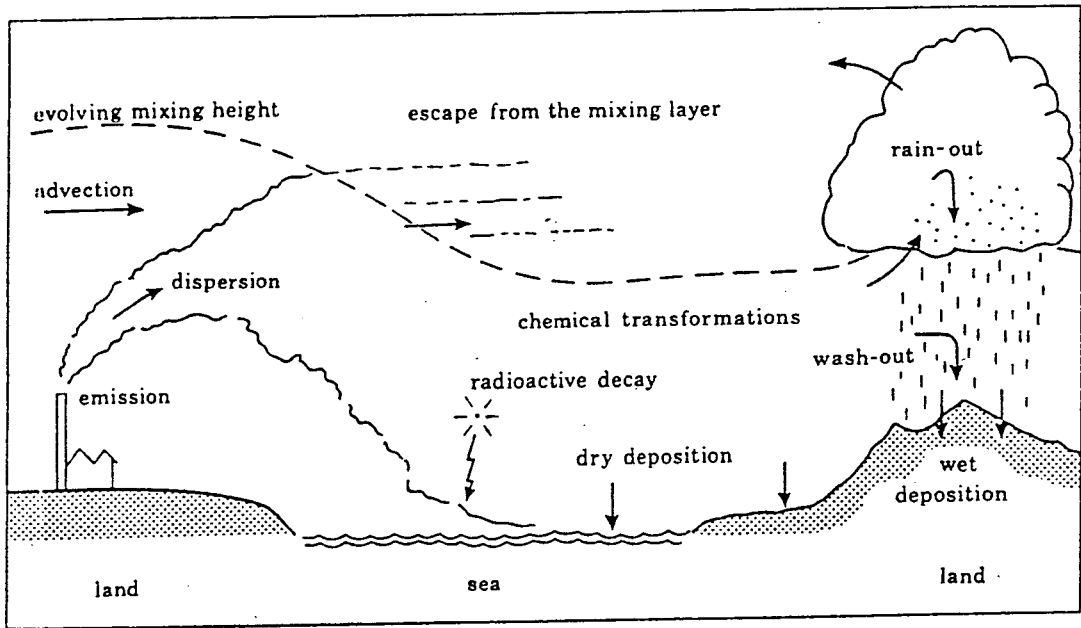
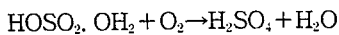
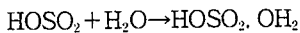
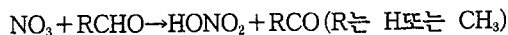
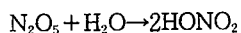
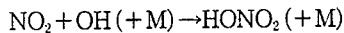


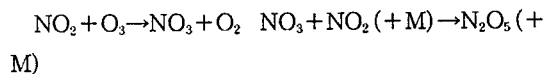
Fig. 1. Processes involved in the transport and deposition of atmospheric pollutants. (From Goldsmith et al. 1984)



대기중의 질소산화물은 다음 3가지 반응을 하여 생성된다.

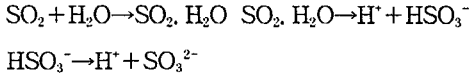


여기에서 NO<sub>3</sub>와 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 다음과 같이 NO<sub>2</sub>와 O<sub>3</sub>가 반응함으로써 생성된 물질이다.

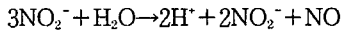
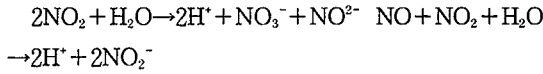


실험결과에 따르면 SO<sub>2</sub> + OH → HOSO<sub>2</sub>의 변환보다 NO<sub>2</sub> + OH → HONO<sub>2</sub>의 변환이 10배나 더 빨리 일어난다. 예를 들면 공기중의 상대습도가 50%일때 NO<sub>2</sub>는 1

시간당 10-50%가 HONO<sub>2</sub>로 변환된다. 한편 SO<sub>2</sub>는 구름이나 빗방울의 물분자(液相)와 다음과 같은 반응을 한다.



위의 반응에서 생성된 SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> 및 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>는 pH 3.5-5.5에서 90% 이상이 HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>로 된다. 여기에서 SO<sub>2</sub>가 물에 녹아도 HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>나 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>가 생성될뿐 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>는 생성되지 않음을 알 수 있다. 한편, NO<sub>2</sub>는 물과 다음과 같이 반응하여 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>를 생성한다.



따라서 대기중에 수증기와 NO<sub>2</sub>가 혼합되어 있으면 질산(HNO<sub>3</sub>)이 생성됨을 알 수 있다. 대기중에서 상승

공기가 단열냉각되어 수증기가 과포화로 되면, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> 등을 함유한 용액핵을 중심으로하여 운적이 형성된다. HNO<sub>3</sub>나 NH<sub>3</sub>와 같은 수용성기스는 운적속으로 흡수된다. 또 핵으로 작용하지 못할만큼의 미소입자는 확산에 의하여 운적에 포집될 수 있다. SO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 또는 SO<sub>2</sub>와 O<sub>3</sub>는 운적속에 녹은 다음 물과 반응하여 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 생성한다. 기온이 높은 대기에서는 큰 운적이 작은 운적을 합쳐서 빗방울로 되어 지면으로 떨어진다. 0°C 이하의 구름속에서는 과냉각된 운적과 빙정이 섞이게 되는데 양자는 표면의 포화수증기압이 다르기 때문에 운적의 물이 증발하고 빙정이 승화하여 커지므로 설편으로 되어 땅에 떨어진다. 오염물질이 구름속에서 운적에 흡수되어 세정(Scavenging) 되는 일을 rain-out라 하고, 구름밑의 대기중에서 세정되는 일을 Wash-out라고 한다.\* (다음호에 계속)

(이자료는 한국생태학회 및 한국식물학회에서 주최한 '90심포지움 자료에 수록했던것을 발췌 게재한것입니다.)

