

## 우리나라 강우의 산성도 중화에 대한 $\text{NH}_4^+$ 및 $\text{Ca}^{2+}$ 의 영향

이종식\*, 이규승<sup>1)</sup>

농업과학기술원, <sup>1)</sup>충남대학교 농화학과

### Neutralization Assessment of $\text{NH}_4^+$ and $\text{Ca}^{2+}$ on Acidity of Rainwater in Korea

Jong-Sik Lee\*, <sup>1)</sup>Kyu-Seung Lee (National Institute of Agricultural Science and Technology, RDA, Suwon 441-707, Korea ;  
<sup>1)</sup>Department of Agricultural Chemistry, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea, \*e-mail:jongslee@niast.go.kr)

**ABSTRACT :** This study was carried out to assess the neutralization ability of  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$  on acidity of rainwater in Korea. The rainwater was collected at Suwon, Ansung and Taean area for six months from May to October in 1998. Rainwater samples were analyzed chemical composition and calculated its theoretical pH. As the results, theoretical acidity which calculated by  $-\log([\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{Ca}^{2+}])$  in Suwon, Ansung and Taean area were higher 7.9, 8.7, and 6.5 times than measured acidity, respectively.  $\text{NH}_4^+$  more contributed on neutralization of rainwater acidity than  $\text{Ca}^{2+}$ . In case of  $\text{Ca}^{2+}$  its effect on neutralization of rainwater acidity was higher in Suwon than Ansung and Taean area.

**Key words :** Neutralization,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , Theoretical acidity, Rainwater

### 서 론

산성비의 원인물질로는 주로 이산화황과 질소산화물이며, 이러한 물질들의 대기중 방출은 자연적 요인과 인위적 요인으로 나눌 수 있다. 자연적 요인으로는 육상과 해상생물들이 방출하는 것과 화산, 산불, 지질운동, 번개 그리고 대기중의 먼지 등 비생물적 요인들이 있으며, 인위적인 요인으로는 주로 산업 및 에너지 부문의 문명생활에서 기인되는 것들이 있다.<sup>1)</sup> 이러한 산성물질들은 구름내에서의 세정인 rainout과 강우시 흡수와 흡착에 의한 washout에 의해 제거된다.<sup>2)</sup> 벗물의 산성도 조사시 측정되는 pH는 대기중에 존재하는 알카리성 물질들에 의해 중화된 후의 산성도이다. 우리나라 강우의 특징 중 하나는 높은  $\text{SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NO}_3^-$  함량에 비해 벗물의 산성도가 낮은 것<sup>3)</sup>으로 이는 우리나라 대기중에 존재하는 알카리 물질들이 상당량의 산성물질들을 중화시키는 것을 의미하며, 이러한 것은 중국 북부의 강우 특성<sup>4)</sup>과 유사하다. 이와같이 지역적인 특성 때문에 강우의 오염도를 단순히 벗물의 pH만으로 평가함은 타당하지 않다는 보고<sup>5)</sup>도 있다.

본 연구는 우리나라 강우중에 존재하는 산성물질이 중화되지 않고 전체가 산을 형성하였을 경우의 이론적인 산성도를 구하고 이를 측정된 pH와 비교하여 벗물의 산성도 중화에 미치는  $\text{NH}_4^+$  및  $\text{Ca}^{2+}$ 의 영향력을 평가하기 위하여 1998년 5월부터 10월까지 6개월간 수원, 안성 및 태안지역에서 조사된 벗물의 이온함량으로부터 이론적 산성도와  $\text{NH}_4^+$  및  $\text{Ca}^{2+}$ 에 의한 벗물의 중화정도를 평가하였다.

### 재료 및 방법

본 조사는 벼 재배 기간인 5월부터 10월 사이의 강우를 강우자동채취기를 이용하여 매회 초기 5mm의 강우를 강우량 1mm 단위로 분리 채수하였다. 강우채취기의 작동원리는 강우가 시작되어 벗물이 감지판(rain sensor)에 떨어지면 뚜껑이 자동으로 열려서 벗물을 받게 되는 Wet sampling 방식이며, 벗물의 pH는 Orion사의 EA940 Ion Analyzer를 사용하여 측정하였다. 화학성분은 수질 오염공정시험법<sup>6)</sup>에 준하여  $\text{NH}_4^+$ 는 차아염소산 이온의 공존하에서 폐놀과 반응하여 생성되는 청색의 Indophenol을 640 nm에서 측정하는 Indophenol법을 사용하였으며,  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{Na}^+$  정량은 호주 GBC사의 Integra XMP ICP를 이용하였다. 또한  $\text{H}^+$ 는 측정된 pH 값으로부터 환산하여 구하였으며, 이론적 산성도는 각 시료의  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  및  $\text{Ca}^{2+}$  당량농도 합에 대한 역대수 값으로 계산하였다.

### 결과 및 고찰

표 1은 조사기간 중 강우량 1mm 단위로 채취된 벗물 시료에 대한 측정 pH값과 이온분석으로 얻어진  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  각각의 당량농도를 더하여 이의 역수를 대수값으로 환산한 이론적 산성도를 나타낸 것이다. 측정된 pH값은 대기중에서 알카리물질들에 의해 중화된 뒤의 산성도이므로 실제 강우중에 함유된 산성물질들에 의한 이론적인 산성도와의 차이로 그 지역의 산중화능을 평

Table 1. Measured and theoretical acidity of rainwater at Suwon, Ansung, and Taean area with amount of rainfall in 1998

Rainfall (mm)	Measured pH			Theoretical pH <sup>†</sup>		
	Suwon	Ansung	Taean	Suwon	Ansung	Taean
< 1	4.7	4.8	4.5	3.5	3.9	3.5
1~2	4.7	5.0	4.5	3.9	3.9	3.8
2~3	4.8	4.9	4.6	4.0	4.0	3.9
3~4	4.8	4.9	4.7	4.0	4.0	4.0
4~5	4.8	4.9	4.7	4.1	4.0	4.0
Mean	4.8	4.9	4.6	3.9	4.0	3.8

<sup>†</sup>Theoretical pH =  $-\log([H^+] + [NH_4^+] + [Ca^{2+}])$

가할 수 있을 것으로 판단된다. 조사지역에서 측정된 빗물의 평균 pH값은 4.6~4.9 범위로 작물의 생육저해 및 가시적 피해한계<sup>7)</sup>인 pH 3.2~4.0 보다는 산성도가 낮은 수준이었다. 한편, 이론적 산성도는 측정된 평균 pH값에 비해 수원, 안성 및 태안지역에서 각각 7.9, 8.7 및 6.5배 높게 나타나 대기중 알카리 물질에 의한 강우의 산성도 중화는 안성 > 수원 > 태안 순으로 높게 나타났다. 이러한 결과는 중국 Beijing 지역 강우의 이론적 pH와 측정된 pH가 각각 3.7과 6.2로 300배 이상의 차이가 있었던 것 보다는 작으나 두 pH값이 4.2 및 4.4로 거의 차이가 없었던 미국 Whiteface 지역<sup>4)</sup>에 비해서는 많은 양의 산성물질이 중화되는 것으로 나타났다. 본 조사기간중 강우량에 따른 빗물의 측정 pH값 변화는 뚜렷한 차이를 나타내지 않았으나 기존의 연구결과에 따르면 초기강우에 이온함량이 많고 산성도가 낮았다고 보고되어 있다.<sup>3)</sup> 그러나 빗물의 이론적 산성도는 세 지역 모두 강우 초기에 높고 점차 낮아지는 뚜렷한 경향을 보여 초기에 내리는 빗물이 washout 현상으로 인해 이후에 내리는 빗물에 비하여 대기중에 존재하는 알카리 물질들에 의한 산성도 중화가 큼을 나타냈다. 조사 지역간에는 빗물의 이론적인 pH가 평균 3.8~4.0의 범위를 나타냈는데 이러한 값은 미국 Whiteface 지역 강우의 이론적 pH 4.2, 중국 Beijing의 3.7과 유사한 값이다.<sup>4)</sup>

그림 1은 조사기간중 수원, 안성 및 태안에 내린 강우의 월별 측정 pH와 이론적 pH변화를 나타낸 것으로 두 pH간의 차이는 8월과 9월에 가장 적었는데 이는 이 시기에 강우량이 많아 대기중의 물질들이 강우와 함께 셧겨 내려가 산성도를 중화할 수 있는 알카리 물질들이 상대적으로 적게 존재하기 때문으로 판단된다. 또한, 지역별로는 수원지역이 안성과 태안에 비해 측정 pH값의 변화가 크게 나타나 지역간의 차이를 보였다.

조사지역별로 강우 산성도 중화에 미치는 주요 양이온들의 기여도를 그림 2에 나타내었다. 우리나라 빗물중 주요 양이온으로는  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  및  $\text{H}^+$  등이 보고되어 있으나  $\text{Na}^+$ 와  $\text{Mg}^{2+}$ 가 주로 해염에서 기인된다는 보고<sup>8)</sup>에 따라 본 연구에서는  $\text{NH}_4^+$ 와  $\text{Ca}^{2+}$  두 이온의 산중화(酸中和) 비율을 검토하였다. 계산으로 구해진 이론적 산성도의 84~89%가  $\text{NH}_4^+$ 와  $\text{Ca}^{2+}$ 에 의하여 중화되었으며, 두 이온 간에는  $\text{NH}_4^+$ 가  $\text{Ca}^{2+}$  보다 빗물의 산성도

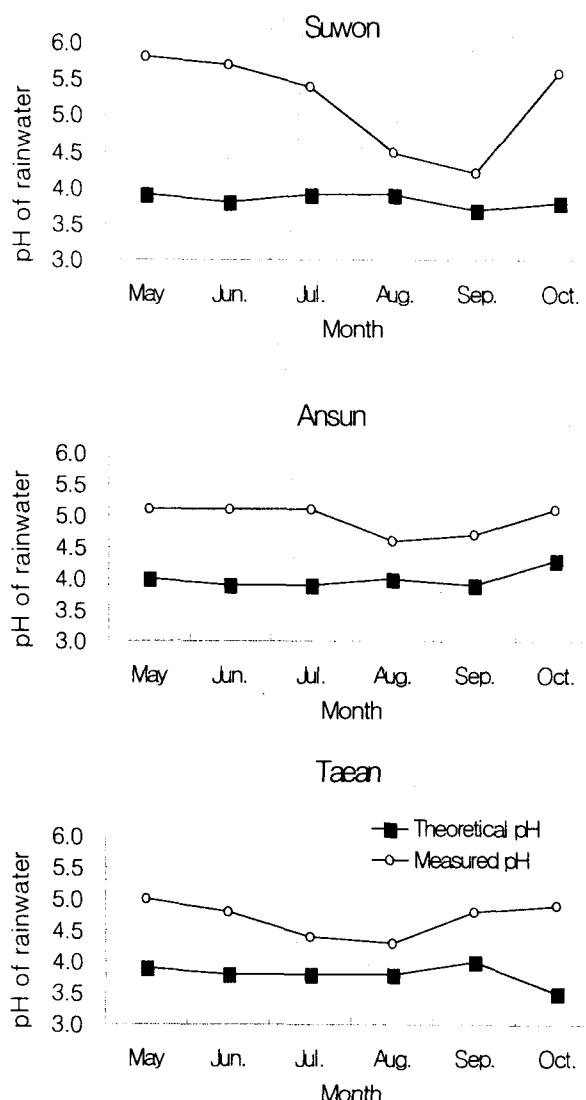


Fig. 1. Monthly variation of measured and theoretical acidity of rainwater at Suwon, Ansung, and Taean area in 1998.

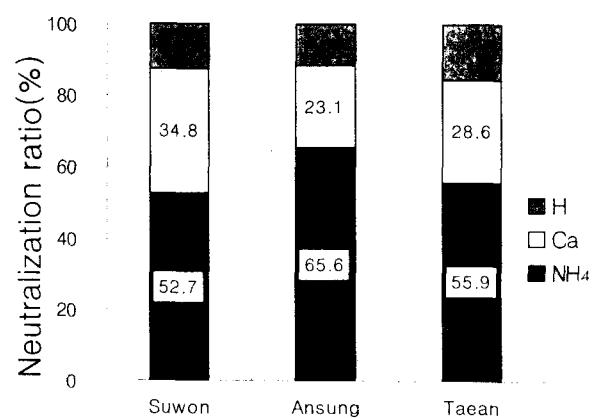


Fig. 2. Neutralization ratio of major cations on acidity of rainwater at Suwon, Ansung, and Taean area in 1998.

중화에 미치는 기여도가 컸다. 지역별로는 수원지역이 안성 및 태안지역에 비해  $\text{Ca}^{2+}$ 의 영향이 크게 나타났는데  $\text{Ca}^{2+}$ 의 주발생 원이 토양과 건축자재 등<sup>4)</sup> 임을 볼 때 이와 같은 지역간 차이는 수원이 강우채취기가 설치된 지점 인근으로 건축공사가 많았기 때문에 건축자재에서 발생된 분진 등의 영향이 다른 지역에 비해 컸으리라고 생각된다.

Pollution Research Association, 10(2) : 98~104.

## 요 약

우리나라 강우의 산성도 중화에 미치는  $\text{NH}_4^+$  및  $\text{Ca}^{2+}$  영향을 평가하기 위하여 '98년 5월부터 10월까지 6개월 동안 수원, 안성 및 태안지역에 내린 강우의 주요 이온들의 함량을 조사한 결과,  $[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{Ca}^{2+}]$ 의 역대수값으로 계산되는 이론적 산성도는 측정된 pH값에 비해 각각 7.9, 8.7 및 6.5배 높았다. 또한 빗물의 산성도 중화에는  $\text{NH}_4^+$ 가  $\text{Ca}^{2+}$  보다 기여도가 컸으며, 지역별  $\text{Ca}^{2+}$ 의 영향은 수원지역이 안성 및 태안지역에 비해 크게 나타났다.

## 참 고 문 현

1. Volker A. Mohnen (1988) The challenge of acid rain, Scientific American 259(2) : 14~22.
2. Kang, In-Goo, E. J. Han, S. K. Chang, C. K. Shin, S. D. Yu, N. I. Chang, Y. G. Hong, I. S. Park, J. S. Han, T. S. Park, J. S. Kim, J. I. Lee, and S. U. Choi (1991) A study on the assessment of damage by air pollutants and acid rain(I -3), Report of NIER Korea, 13 : 167~191.
3. Lee, Jong-Sik, J. H. Kim, B. Y. Kim, G. B. Jung, and Y. K. Jung (1998) Survey on the chemical composition of precipitation in rural area, RDA J. of Agro-Environment Science, 40(2) : 167~171
4. James N. Galloway, Zhao Dianwy, Xiong Jiling, Gene E. Likens (1987) Acid rain: China, United states, and a remote area, Science 236 : 1559~1562.
5. Kang, Gong-Unn, B. W. Kang, and H. K. Kim (1995) A study on the assessment of pollution level of precipitation at Kangwha, 1992, J. of Korean Air Pollution Research Association, 11(1) : 57~68.
6. Ministry of Environment (1991) Standard Methods for the Examination of Water Quality.
7. Johnston J. William, Jr. D. S. Shriner, C. I. Klarer and D. M. Lodge (1982) Effect of rain pH on senescence, growth, and yield of bush bean, Environmental and Experimental Botany 22(3) : 329~337.
8. Shim, Shang-Gyoo, C. H. Kang, and Y. P. Kim (1994) Analysis of rainwater samples in Cheju, J. of Korean Air