

## 수원 및 태안지역 영농기 강우의 화학적 특성

이종식 · 정구복 · 신중두 · 김진호

농업과학기술원 환경생태과

(2004년 11월 15일 접수 ; 2004년 12월 3일 수락)

### Chemical Properties of Rainwater in Suwon and Taean Area during Farming Season

Jong-Sik Lee, Goo-Bok Jung, Joung-Du Shin, and Jin-Ho Kim

National Institute of Agricultural Science and Technology, RDA, Suwon, Korea

(Received November 15, 2004 ; Accepted December 3, 2004)

#### ABSTRACT

This study was carried out to investigate the chemical properties of rainwater in the Suwon and Taean areas. Rainwater was collected during the farming seasons of 2002 and 2003. The number of samples collected in Suwon and Taean were 69 and 71, respectively. These were analyzed for chemical composition. The pH of samples collected in April was higher than those collected after June. The most common range of rainwater pH was 5.0-5.6 in Suwon and 4.5-5.0 in Taean during investigation periods. The neutralization capacity of rainwater acidity by  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{NH}_4^+$  was decreased during the rainy season. The EC of rainwater was lower during the rainy season. Cation concentrations in rainwater were  $\text{NH}_4^+ > \text{H}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$  in Suwon and  $\text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{H}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$  in Taean. In the case of anion, the order was  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$  in Suwon and  $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$  in Taean. The mean values of sulfate in rainwater were  $130 \mu\text{eqL}^{-1}$  in Suwon and  $117 \mu\text{eqL}^{-1}$  in Taean. The ratio of non-sea salt sulfate to sulfate ( $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ ) was 89% and 88%. This implies that the major origin of sulfate in rainwater might be anthropogenic.

**Key words :** Rainwater, Acidity, Chemical composition,  $\text{nss-SO}_4$  (non-sea salt sulfate)

#### I. 서 론

산성비(Acid Rain)는 환경오염의 직접적인 결과로서 그 영향은 풍향과 풍속에 따라 차이는 있으나 장거리 이동으로 오염원으로부터 떨어져 있는 주변국가에도 직접 또는 간접으로 영향을 주는 등 그 피해가 광범위하며(Charron *et al.*, 2000), 발생원이 제거된 뒤에도 그 영향이 오래 지속되기 때문에 오존층 파괴(Farman, 1990; Kondo, 1991), 온실효과(Brackley, 1990; Sullivan, 1991) 및 토양 사막화(Walker, 1990) 등과 함께 국제적 차원의 환경문제로 대두되었고, 현재 세계 각국은 산성비 피해에 대하여 공동으로 대처

하고 있다. 대기중에 배출된 아황산가스와 질소산화물은 복잡한 광화학반응을 거쳐 산성물질이 형성되어(Volker, 1988), 지표상으로 직접 강하되기도 하지만 강우의 산성도를 증가시켜 산성비로 강하하여 자연 및 생활환경에 심각한 악영향을 초래하게 된다.

우리나라의 산성비 관련 연구는 '70년대 말 서울과 울산지역 강수의 pH를 조사한 이후 강수의 화학적 특성(Kang *et al.*, 1992; Lee *et al.*, 1998), 각 성분 간의 통계적 해석(Lee *et al.*, 1986), 원인물질 구명(Shin *et al.*, 1986), 산성비 모델 개발(Koo *et al.*, 1989), 산성비 발원지 추적(Park and Cho, 1998) 및 농작물 피해에 관한 연구(Lee *et al.*, 1993; Cha,

1991) 등 연구 범위가 넓어지고 있다.

중국은 연간 1,800만 톤의 이황산가스를 배출하고 있으며(UNEP, 2004), 우리나라에 침적되는 황성분의 12~33% 정도가 중국에서 기인함을 고려할 때, 우리나라의 경우에는 무엇보다도 지속적인 강우의 산성도와 빗물 중 주요 성분들의 변화에 관한 연구가 필요하다. 특히, 유럽지역과는 달리 월별 강우량 변화가 크고 대기 중 알칼리 성분들에 의해 빗물의 산성도가 크게 중화되는 특성을 지니고 있는 우리나라는 강우량과 빗물 중 주요 이온들에 의한 중화를 고려한 월별 강우의 산성도 변화 구명이 요구된다.

산성비에 대한 대책 수립을 위해서는 빗물의 산성도 뿐만 아니라 화학적 조성을 평가하는 것이 중요하다. 따라서 본 연구는 지역별 빗물조성을 비교 평가하기 위하여 차량통행이 비교적 많은 도시지역으로 경기도 수원과 해염의 영향을 받을 것으로 예측되는 충남 태안 지역의 빗물을 채취하여 pH 및 주요 화학성분을 분석하였으며, 각 성분에 대한 강우량을 고려한 가중 평균치의 월별 변화를 조사하였다. 또한 측정 pH와 이론식에 의해 구한 이론 pH값의 차이를 비교하여 월별 산성도 중화 정도의 변화를 살펴보았다.

## II. 재료 및 방법

본 조사는 경기도 수원시 농업과학기술원 (37°16'28.72"N, 126°59'10.53"E)과 충남 태안시 농업기술센터내(36°43'47.74"N, 126°18'26.18"E)에 각각 설치된 강우 자동채취기를 이용하여 2002년 및 2003년도 영농기간 중 빗물을 채수하였다. 조사된 시료 수는 수원 지역은 4월부터 10월까지 매년 7개월간 69점이었으며, 태안의 경우에는 3월부터 10월 사이의 빗물 71점을 채수하였다. 강우 채취는 Wet only sampling 방식의 자동채취기를 사용하여 매 강우마다 채수하였으며, 빗물의 화학성분은 수질오염공정시험법과 Standard Method(APHA, 1992)에 준하여 분석하였다. pH와 EC는 각각 Orion社의 EA 940 ion analyzer와 Model 162 conductivity meter를 사용하여 측정하였다.  $\text{NH}_4^+$ 는 차아염소산 이온의 공존하에서 페놀과 반응하여 생성되는 청색의 Indophenol을 640nm에서 측정하는 Indophenol법,  $\text{SO}_4^{2-}$ 는  $\text{BaCl}_2$ 에 의한 비탁법,  $\text{NO}_3^-$ 는 1N HCl로 hydroxide와 carbonate에 의한 영향을 제거하고 흡광도를 측정하는 자외선 흡광광도법,

Cl<sup>-</sup>은 치오시안산 제 2수은법을 사용하여 비색 정량하였으며, 기타 양이온들은 ICP(GBC Integra XMP, Australia)를 이용하여 측정하였다.

## III. 결과 및 고찰

조사 기간 중 수원 지역에 내린 매회 강우의 강우량 가중 pH 분포는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 pH 5.0~5.6 범위가 전체 조사 강우의 29.0%를 차지하여 가장 많은 분포를 보였다. 다음으로 pH 5.6 이상과 4.0~4.5 범위가 각각 23.2%를 차지하였는데 이러한 결과는 pH 5.6 이상의 강우가 전체 조사강우의 45.1%로 가장 많은 분포를 보였던 1999~2000년 결과(Lee et al., 2003)와 비교할 때 그 분포 비율이 크게 낮아졌으며, 37.9%를 보인 1998년도(Lee et al., 1999b) 보다도 pH 5.6 이상의 강우가 적게 분포함을 나타내었다. 또한, 본 조사 기간동안 작물의 생육저해 및 가시적 피해한계인 pH 4.0~3.2 범위(Johnston et al., 1982)의 강우도 4.3%를 나타내었다. 태안 지역에 내린 강우의 pH 분포는 pH 4.5~5.0 범위가 전체 조사 강우 중 35.2%를 차지하여 가장 많은 분포를 보였다. 이 결과는 pH 4.5~5.0 범위의 강우가 전체 조사강우의 42.9%로 가장 많은 분포를 보였던 Lee et al.(1999a)의 결과와 같은 경향이다. 또한, pH 4.0~4.5 및 5.0~5.6 범위의 강우는 각각

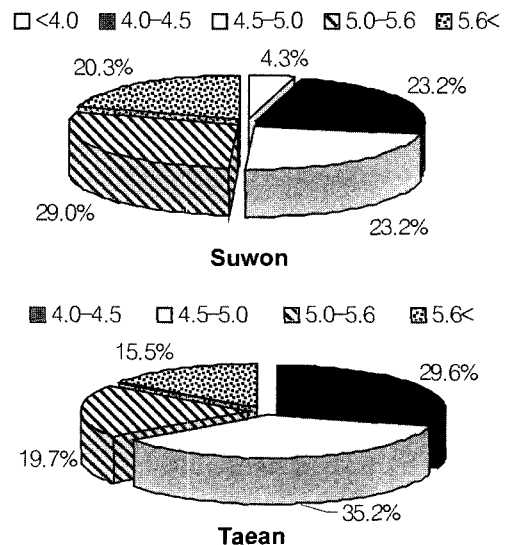


Fig. 1. Distribution rate of volume-weighted mean pH of rainwater in Suwon and Taean area during farming season.

**Table 1.** Distribution rate of volume-weighted mean pH of rainwater in Suwon and Taean area during farming season

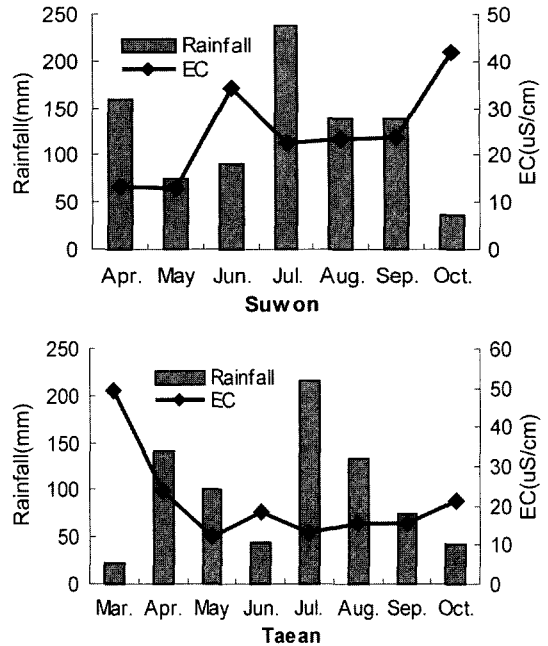
pH of rainfall	Suwon		Taean	
	2002 (n=32)	2003 (n=37)	2002 (n=33)	2003 (n=38)
<4.0	0	8.1	0	0
4.0~4.5	15.6	29.7	30.3	28.9
4.5~5.0	15.6	29.7	36.4	34.2
5.0~5.6	34.4	24.3	18.2	21.1
5.6<	34.4	8.1	15.2	15.8

29.6%와 19.7% 발생하였다. pH 4.0~5.0 범위의 강우가 농업생태계에 미치는 영향으로는 토양중 Al의 가용량 증가(Takuya *et al.*, 1992), 작물의 광합성 저해(Taniyama and Saito, 1981) 및 작물 잎 표면의 모용(毛茸, trichome)의 피해(Lee *et al.*, 1993) 등이 알려져 있다. 한편, pH 5.6 이상의 알칼리성 강우는 전체의 15.5%로 가장 낮은 분포를 보여 수원 지역과 다른 경향을 나타내었으며, Johnston *et al.*(1982)이 보고한 작물의 생육 저해 및 가시적 피해한계인 pH 4.0~3.2 범위의 강우는 측정되지 않았다.

연차별 강우 pH 분포는 수원지역은 2002년도에 비해 2003년도에 pH 5.6 이상의 강우가 크게 줄어든 반면, pH 4.0~5.0 범위의 강우가 증가하는 경향을 보였다. 태안지역은 연차간에 큰 차이를 볼 수 없었으나 pH 5.0 이상의 강우가 증가한 반면 pH 4.0~5.0 범위의 강우 분포가 줄어드는 경향을 보여 지역간에 차이를 나타내었다.

조사 기간 중 월별 강우량 및 EC 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 월별 강우량은 두 지역 모두 7월에 가장 많았으며, 빗물 중에 함유된 이온의 총량을 표시하는 EC는 강우량이 많았던 7월 이후 낮은 농도를 보이다 강우량이 적었던 10월 이후 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 지역별로는 태안지역은 3월에 49.2  $\mu\text{scm}^{-1}$ 의 높은 EC 농도를 나타내었으나 이후 급격히 낮아져 5월부터 10월 사이에는 12.1~18.6  $\mu\text{scm}^{-1}$ 의 범위를 보였다. 수원 지역은 6월을 제외한 4월부터 9월 사이에 13.0~23.8  $\mu\text{scm}^{-1}$ 의 범위로 큰 변화가 없었으나 10월에 42.0  $\mu\text{scm}^{-1}$ 을 나타내어 계절적 특성을 보였다. 전 조사 기간 중 평균 EC는 수원과 태안이 각각 17.7과 18.0  $\mu\text{scm}^{-1}$ 로 큰 차이를 보이지 않았다.

빗물의 화학적 조성을 보기 위하여 전체 이온함량에

**Fig. 2.** Monthly changes of rainfall amounts and volume-weighted mean EC of rainwater in Suwon and Taean area during farming season.

대한 각 이온의 구성비를 구하여 Fig. 3에 나타내었다. 양이온 구성은 수원지역이  $\text{NH}_4^+ > \text{H}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ 의 순이었으며, 태안지역은  $\text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{H}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 의 순으로 나타났다. 지역간에는 수원지역이  $\text{NH}_4^+$ 의 비율이 높았던 반면, 태안지역에서는  $\text{Ca}^{2+}$ 의 비율이 상대적으로 높게 나타났다. 음이온 구성은 수원지역이  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$  순이었으며, 태안지역은  $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$  순으로 나타나 태안지역이 수원지역에 비하여 상대적으로  $\text{Cl}^-$ 의 영향을 더 받는 것으로 나타났다.

측정된 강우의 pH는 대기 중에 존재하는 알칼리성 물질들에 의해 중화된 후의 수소이온 농도이므로 측정된  $\text{H}^+$ 에  $\text{NH}_4^+$ 와  $\text{Ca}^{2+}$  농도를 합한 것이 실제산성도에 가깝다고 보고(Galloway *et al.*, 1987)된 바 있다. 우리나라 빗물의 특성 중 하나는 높은  $\text{SO}_4^{2-}$  함량에 비해 산성도가 낮게 나타나는 것으로 이는 강우의 산성도를 중화시킬 수 있는 물질들이 대기 중에 다량 함유되어 있기 때문으로 생각되며, 이러한 것은 중국 북부의 빗물 특성(Galloway *et al.*, 1987)과 유사한 것이다. 월별 측정 pH 값과 이온 분석으로 얻어진  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  및 측정 pH 값으로부터 환산한  $\text{H}^+$  당량

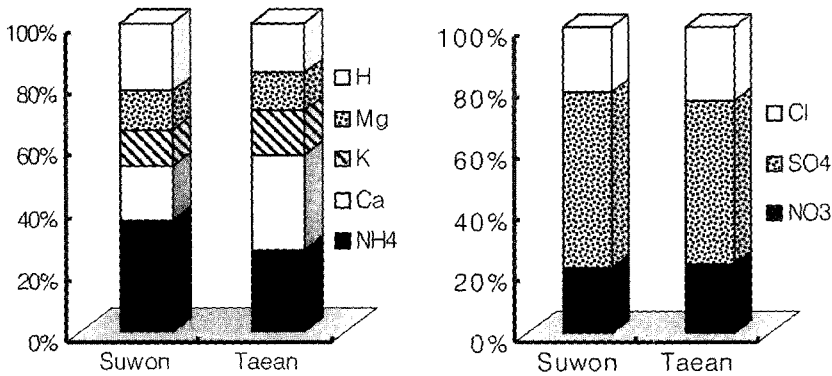


Fig. 3. Ion composition of rainwater in Suwon and Taeon area during farming season.

농도를 더해 이의 역수를 대수값으로 구해진 이론 pH 값의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 조사기간 평균 pH 는 두 지역 모두 4.6을 나타내었는데 이는 1998년도 영농기의 태안 지역 평균 강우 pH 4.6과 같은 결과 (Lee and Lee, 2000)이며, 작물의 직접적인 피해는 우려되지 않는다. 월별 변화는 수원지역은 6월 이전 pH 5.2에 비해 7월 이후 4.4~4.8 범위의 낮은 측정치(pH<sub>obs.</sub>)를 보였다. 태안 지역은 4월에서 7월 사이에 4.9~5.0의 범위를 보인 반면, 8월 이후 4.3~4.5의 범위를 나타내 집중 강우 후 산성도가 높아짐을 보였다. 이론치(pH<sub>the.</sub>)와 비교한 결과, 조사기간 중 강우 산성도 증화는 수원은 7월, 태안은 8월과 9월이 다른 기간에 비해 낮았음을 보였다. 수원지역의 강우량이 7월에 가장 많았음을 고려할 때, 기존의 보고와 같이 대기 중의 알칼리성 물질들에 의한 강우 산성도의 중화력은 강우량이 많은 시기가 다른 기간에 비해 낮음을 보였다.

Fig. 5는 조사 기간 중 월별 강우의 sulfate 함량과 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>함량 변화를 나타낸 것으로 인위적인 발생원

에서 배출된 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(non-sea salt sulfate)는 sulfate 농도 중 해염에서 기인된 부분을 제외한 농도로 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] - [Na<sup>+</sup>] × 0.121로 계산되었다. Na<sup>+</sup>는 해염 이외의 인위적인 발생원이 없고 해염입자의 조성이 해수의 조성과 일치한다는 가정하에 지표물질로 사용하였다(Christian, 1963). 계수 0.121은 해수의 [Na<sup>+</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]의 당량비이다. 조사기간 중 빗물 중에 용존하는 sulfate의 전체 평균 함량은 수원과 태안 지역이 각각 130과 117 μeqL<sup>-1</sup>으로 수원지역이 약간 높았다. 총 sulfate 함량 중 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 함량은 수원과 태안 지역이 각각 89% 및 88%로 나타나 지역간 차이가 없었으며, 대부분이 인위적인 발생원에서 기인된 것으로 판단되었다.

요 약

수원과 태안 지역에서 영농기간 중 강우의 화학적 특성을 알아보기 위하여 2002년 및 2003년 2년간 각각 69점 및 71점의 빗물을 채수하여 화학적 성분조성

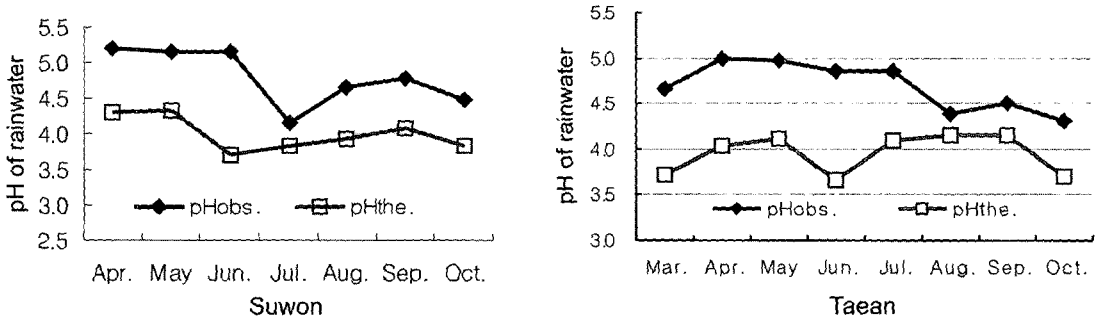


Fig. 4. Monthly changes of rainwater pH in Suwon and Taeon area.

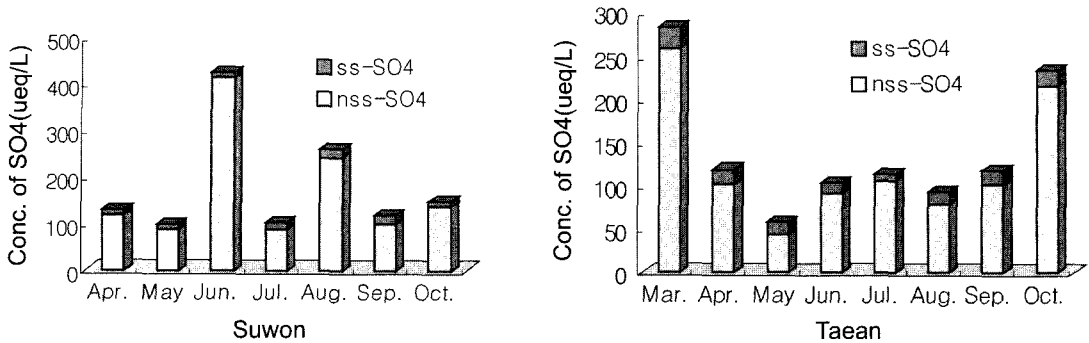


Fig. 5. Monthly changes of nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentration of rainwater in Suwon and Taean area.

과 강우량을 고려한 가중평균(volume-weighted mean) 이온농도 변화를 조사한 결과는 다음과 같다.

조사 기간 중 pH별 강우 분포는 수원은 pH 5.0~5.6 범위가 가장 많았으며, 태안은 pH 4.5~5.0 범위가 많았다. 연차별로는 수원지역은 2002년도에 비해 2003년도에 pH 5.6 이상의 강우 분포가 크게 줄어든 반면, pH 4.0~5.0 범위의 강우가 증가하는 경향을 보였고, 태안지역은 pH 5.0 이상의 강우가 증가하고 pH 4.0~5.0 범위의 강우 분포가 줄어드는 경향을 나타내었다. 강우의 산성도 중화는 강우량이 많은 시기가 다른 기간에 비해 낮게 나타났다. 빗물의 EC 농도는 강우량이 많았던 7월 이후 낮은 농도를 보인다 강우량이 적었던 10월 이후 다시 증가하는 경향을 나타내었으며, 평균 농도는 지역별로 큰 차이를 보이지 않았다. 빗물중 양이온은 수원지역이 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>>H<sup>+</sup>>Ca<sup>2+</sup>>Mg<sup>2+</sup>>K<sup>+</sup>의 순이었으며, 태안지역은 Ca<sup>2+</sup>>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>>H<sup>+</sup>>K<sup>+</sup>>Mg<sup>2+</sup>의 순으로 나타났다. 음이온은 수원지역이 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>, 태안지역은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>Cl<sup>-</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>순이었다. 빗물 중에 용존하는 sulfate의 평균 함량은 수원과 태안지역이 각각 130과 117 μeqL<sup>-1</sup>이었으며, 총 sulfate 함량 중 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 함량은 수원과 태안 지역이 각각 89% 및 88%로 나타나 대부분이 인위적인 발생원에서 기인된 것으로 판단되었다.

### 인용문헌

APHA, AWWA, WEF, 1992: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 4, 36-90.  
 Brackley, P., 1990: The greenhouse effect and global warming. *World Guide to Environmental Issues and Organizations*, Longman Current Affairs, 52-65.

Cha, B. J., 1996: Effect of simulated acid rain treatment on the germination rate and the *Phytophthora rot* of *Capicum annum*. *Korean J. of Environmental Agriculture* 15(2), 207-216. (in Korean with English abstract)  
 Charron, A., H. Plaisance, S. Sauvage, P. Coddeville, J. C. Galloo, and R. Guillermo, 2000: A study of the source-receptor relationships influencing the acidity of precipitation collected at a rural site in France. *Atmospheric Environment* 34, 3665-3674.  
 Christian, E. J., 1963: *Air Chemistry and Radioactivity*. Academic Press, 327-330.  
 Farman, J. C., 1990: Ozone depletion. *World Guide to Environmental Issues and Organizations*, Longman Current Affairs, 125-132.  
 Galloway, J. N., D. Zhao, J. Xiong, and G. E. Likens, 1987: Acid rain: China, United States, and a remote area, *Science* 236, 1559-1562.  
 Johnston, J. W. 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.  
 Kang, G. U., B. W. Kang, and H. K. Kim, 1992: A study on the comparison of chemical composition in rainwater at coastal and metropolitan areas. *J. of Korean Air Pollution Research Association* 8(3), 191-197. (in Korean with English abstract)  
 Kondo, J., 1991: The ozone hole problems. *Proceedings of the 2nd IUAPPA Regional Conference on Air Pollution* 1, 17-22.  
 Koo, J. K., S. O. Ko, and M. Y. Kim, 1989: Acid rain model development considering altitudinal precipitation rate. *J. of Korean Air Pollution Research Association* 5(1), 43-51. (in Korean with English abstract)  
 Lee, J. S., Y. K. Jung, and K. S. Lee, 1999a: Chemical composition of rainwater in Taean area. *Korean J. of Environmental Agriculture* 18(3), 204-208. (in Korean with English abstract)  
 Lee, J. S., B. Y. Kim, J. H. Kim, and S. C. Hong, 1999b: Chemical composition of rainwater in Suwon and

- Ansung area. *Korean J. of Environmental Agriculture* **18**(2), 169-173. (in Korean with English abstract)
- Lee, J. S., B. Y. Kim, K. D. Woo, and G. B. Jung, 1993: Study on histological perturbations of leaves of sesame after exposure to simulated acid rain. *J. of Korean Society of Soil Science and Fertilizer* **26**(4), 308-313. (in Korean with English abstract)
- Lee, J. S., 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-Envir. Sci.* **40**(2), 167-171. (in Korean with English abstract)
- Lee, J. S., J. H. Kim, G. B. Jung, and K. C. Eom, 2003: Volume-weighted ion concentration of rainwater in Suwon area during farming season. *Korean J. of Agricultural and Forest Meteorology* **5**(1), 1-5. (in Korean with English abstract)
- Lee, J. S., and K. S. Lee, 2000: Neutralization assessment of  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$  on acidity of rainwater in Korea. *Korean J. of Environmental Agriculture* **19**(1), 72-74. (in Korean with English abstract)
- Lee, M. H., E. J. Han, Y. S. Won, and C. K. Shin, 1986: Statistical analysis of ion components in rainwater. *J. of Korean Air Pollution Research Association* **2**(1), 41-54. (in Korean with English abstract)
- Park, J. K., and S. Y. Cho, 1998: A long range transport of  $\text{SO}_2$  and sulfate between Korea and east China. *Atmospheric Environment* **32**(16), 2745-2756.
- Shin, E. B. S. K. Lee, and K. H. Ahn, 1986: Investigation on source strength to acid rain in the Seoul area. *J. of Korean Air Pollution Research Association* **2**(2), 66-74. (in Korean with English abstract)
- Sullivan, K. M., 1991: The management of energy to minimize greenhouse emissions. *Proceedings of the 2nd IUAPPA regional conference on air pollution* **2**, 133-140.
- Taniyama, T., and H. Saito, 1981: Effects of acid rain on apparent photosynthesis and grain yield of wheat, barley and rice plant. *Rept. Environmental Sci. Mie Univ.* **6**, 87-101.
- Takuya, K., K. Yoshishisa, and N. Keiichi, 1992: The effects of simulated acid rain on the uptake of mineral elements in soybean plants. *J. Agr. Met.* **48**(1), 11-18.
- UNEP, 2004: *Global Environment Outlook*, [www.unep.or.kr/highlight/](http://www.unep.or.kr/highlight/).
- Volker, A. M., 1988: The challenge of acid rain. *Scientific American* **259**(2), 14-22.
- Walker, B. W., 1990: Land degradation and desertification. *World Guide to Environmental Issues and Organizations*, Longman Current Affairs, 66-78.