

태안지역 강우의 이온 조성

이종식¹ · 김건업¹ · 이정택¹ · 이관용² · 박병용²

¹농업과학기술원 환경생태과, ²태안군농업기술센터

(2007년 1월 30일 접수; 2007년 2월 23일 수락)

Characteristics of Ionic Composition of Rainwater in Taean

Jong-Sik Lee¹, Gun-Yeob Kim¹, Jeong-Taek Lee¹,

Kwan-Yong Lee², and Byoung-Yong Park²

¹National Institute of Agricultural Science and Technology, RDA, Suwon 441-707, Korea

²Taean-gun Agricultural Development & Technology Center, Taean 357-903, Korea

(Received January 30, 2007; Accepted February 23, 2007)

ABSTRACT

The issue of acid precipitation and related environmental problems in East Asia has been emerging. To evaluate the acidity and chemical characteristics of rainwater in Korea, its chemical properties during cultivation season from April to October in 2005 were investigated at Taean. Also, to estimate the contribution of ions on acidity, ion composition characteristics and neutralization effects by cations were determined. The electrical conductivity balance between measured and estimated values showed a high correlation. Rainwater was highly distributed in the range of pH 4.5~5.0. The acidity of rainwater was relatively low during the month of June compared with other monitored periods. Na^+ was the main cation, followed by $\text{H}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$. Among these ions, Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} and H^+ comprised over 94% of the total cations. Rainwater anion composition was more than 80% with SO_4^{2-} and NO_3^- . In rainwater samples, NH_4^+ and Ca^{2+} contributed greatly to neutralizing the rain acidity. The sulfate content decreased until September, and sea salt derivatives were higher in May and October than during other monitored periods. Also, 78% of the soluble sulfate in rainwater was nss- SO_4^{2-} (non-sea salt sulfate).

Key words : Rainwater, Taean, Ion, Neutralization, Non-sea salt sulfate

I. 서 론

강우는 대기로부터 오염물질들을 정화하는 중요한 기작이다 (Scorer, 1994). 산성비(acid rain)는 생활과 산업활동에서 발생되어 대기 중으로 배출되는 여러 물질들이 구름 내에서의 세정작용(rainout)과 강우시 흡수와 흡착작용(washout) 등으로 제거되는 과정에서 생성된다(Park *et al.*, 2000). 환경에 대한 사회의 관심이 높아짐에 따라 이러한 산성비의 영향과 그 대책

수립이 많은 관심을 모으고 있다. 산성비의 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 국제적인 환경문제로 대두되었고, 현재 세계 각국은 산성비 피해에 대하여 공동으로 대처하고 있다. 산성비의 영향으로는 산림이나 농작물(Rinallo, 1992), 토양(Likens *et al.*, 1979;

Johnston and Taylor, 1989), 하천 및 호수(Cronan and Schofield, 1979), 건축물(Contardi *et al.*, 2000; Okochi *et al.*, 2000) 그리고 인체에의 피해(Jakobowicz, 1994; Peart, 2000) 등이 알려져 있다.

지리적으로 북반구의 중위도 극동지역에 위치한 우리나라의 경우, 아직은 뚜렷한 대규모 피해지역이 없고, 기존의 보고(Lee *et al.*, 1999, 2004)와 같이 그 현상이 같은 중위도에 있는 서유럽의 국가들과 달리 월별 강우량 변화가 크고 대기 중 알카리 성분들에 의해 강우의 산성도가 크게 중화되는 특성을 지니고 있다.

한편, 최근 급속한 산업화로 많은 양의 아황산가스를 배출하고 있는 중국의 편서풍 영향 하에 위치한 우리나라의 경우에는 무엇보다도 지속적인 강우의 산성도 모니터링과 예상되는 피해에 대한 대책 마련이 필요하다. 산성비에 대한 대책 수립을 위해서는 강우의 산성도 뿐만 아니라 화학적 조성을 평가하는 것이 중요하다. 이를 위하여 강우량과 강우의 산성도 및 주요 화학성분 함량 그리고 강우 중 주요 이온들에 의한 중화를 고려한 월별 강우의 산성도 변화 구명이 요구된다.

따라서 본 연구는 농촌지역의 습성침적(wet deposition)을 통한 오염부하 평가 및 강우의 화학성 변화를 파악하기 위하여 충남 태안지역의 강우 특성을 구명하였다. 조사기간 동안의 매 강우마다 빗물을 채취하여 pH 및 주요 화학성분들을 분석하였으며, 각 성분에 대한 강우량을 고려한 기중평균치의 월별 변화를 평가하였다. 또한 측정 pH와 기존에 보고(Kondo, 1991)된 식에 의해 구한 이론 pH 값의 차이를 비교하여 월별 강우 산성도 중화 정도의 변화를 살펴보았다.

II. 재료 및 방법

본 조사는 동일지역의 연차별 강우 화학성을 구명하기 위하여 기존의 조사지역인 충청남도 태안군 농업기술센터($36^{\circ}43'47.74''N$, $126^{\circ}18'26.18''E$)에서 실시하였다. 조사시료는 강우 자동채취기를 이용하여 2005년 영농기간인 4월부터 10월까지 7개월간 26점을 채수하였다. 강우의 채취는 bulk sampling 방식으로 매 강우마다 채수하였으며, 강우의 화학성분은 수질오염공정시험법과 Standard Method에 준하여 분석하였다. pH와 EC는 각각 ion analyzer(Orion EA 940, USA)

와 conductivity meter(Orion Model 162, USA)를 사용하여 측정하였다. NH_4^+ 는 차아염소산 이온의 공존 하에서 폐놀과 반응하여 생성되는 청색의 Indophenol을 640 nm에서 측정하는 Indophenol법, SO_4^{2-} 는 BaCl_2 에 의한 비탁법, NO_3^- 는 1N HCl로 hydroxide와 carbonate에 의한 영향을 제거하고 흡광도를 측정하는 자외선 흡광광도법, Cl^- 은 치오시안산 제2수은법을 사용하여 비색 정량하였으며, 기타 양이온들은 ICP(GBC Integra XMP, Australia)를 이용하여 측정하였다.

또한, 강우의 화학성분 분석결과에 대한 신뢰성 검토를 위하여 각 시료에 대한 전기전도도 수지(electric conductivity balance)를 조사하였다. 전기전도도 수지는 측정된 빗물의 이온농도를 근거로 Kondo(1991)가 사용한 아래의 식에 의해 계산된 이론치(EC_{the})와 직접 EC meter를 이용하여 측정한 실측치(EC_{obs})를 비교하여 빗물에 존재하는 주요 이온들의 분석 여부를 판단하였다.

$$\begin{aligned}\text{EC}_{\text{the}} = & \{349.81[\text{H}^+] + 73.55[\text{NH}_4^+] + 59.50[\text{Ca}^{2+}] \\ & + 73.50[\text{K}^+] + 53.05[\text{Mg}^{2+}] + 50.10[\text{Na}^+] \\ & + 71.46[\text{NO}_3^-] + 80.02[\text{SO}_4^{2-}] + 76.35[\text{Cl}^-]\} \times 10^{-3}\end{aligned}\quad (1)$$

위 식(1)에서 단위는 μScm^{-1} 이고 []는 각 이온의 당량농도(μeqL^{-1})이다.

III. 결과 및 고찰

강우의 화학성분 분석에는 분석결과에 대한 신뢰성 검토가 이루어져야 한다. 그림 1은 강우시료에 대한 전기전도도 수지를 조사한 결과를 나타낸 것이다. 전기전도도는 용액 중에 함유된 이온의 총량을 표시하는

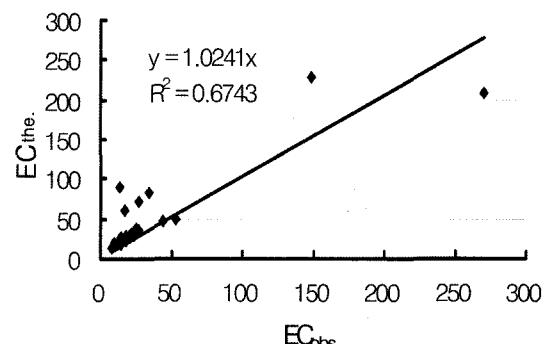


Fig. 1. Linear regression between EC_{obs} and EC_{the} of rainwater collected at Taeon in 2005.

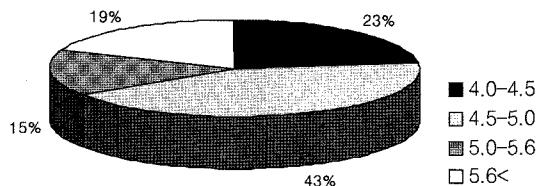


Fig. 2. Distribution ratio of rainwater's pH at Taean.

것으로 측정된 EC_{obs} 와 이를 근거로 계산된 EC_{the} 가 같다면 강우 중에 존재하는 주요 이온들이 모두 검출되었다고 볼 수 있으므로 전기전도도 수지가 이온 균형과 함께 분석의 신뢰성 검토에 사용된다. 본 연구 결과, 비율이 1에 가까운 1.02를 보였으며, 일부 시료를 제외하고는 높은 상관($R^2=0.6743$)을 보였다. 따라서 본 연구에서 분석된 수용성 이온들이 조사기간 중 태안지역에 내린 강우에 존재하는 주요 이온들임을 확인하였다. 또한, Lee et al.(1999)이 발표한 기준의 자료에서도 태안지역 강우의 전기전도도 수지가 1.12이었음을 보고되었다.

조사 기간 중 태안 지역에 내린 매회 강우의 강우량 기준 pH 분포는 그림 2에 나타낸 바와 같이 pH 4.5~5.0 범위가 전체 조사 강우의 43%를 차지하여 가장 많은 분포를 보였다. 다음으로 pH 4.0~4.5 범위가 23%를 차지하여 전체적으로 pH 4.0~5.6의 범위가 약 81%를 차지하였다. 반면에 pH 5.6 이상의 일카리성 강우는 전체 조사강우의 19%를 차지하였다. 이러한 결과는 동일지역에서 조사되었던 2002~2003년 결과(Lee et al., 2004)와 비교할 때, pH 4.5~5.0 범위의 강우가 전체 조사 강우중 가장 많은 분포를 보였던 것과 같은 경향을 나타내었으나 1998년 결과(Lee et al., 1999)와 비교하면 pH 5.0~5.6 범위의 강우 비율이 줄고 상대적으로 pH 4.0~4.5 범위의 비율

이 증가하였음을 보였다. pH 4.0~5.0 범위의 강우가 농업생태계에 미치는 영향으로는 토양중 Al의 기용량 증가(Volker, 1988), 작물의 광합성 저해(Taniyama and Saito, 1981) 및 작물 잎 표면의 모용(毛茸, trichome)의 피해(Lee et al., 1993) 등이 알려져 있다. 또한, 본 조사 기간동안 작물의 생육저해 및 가시적 피해한계인 pH 3.2~4.0 범위(Johnston et al., 1982)의 강우는 관측되지 않았다. 이와 같이 강우의 pH 분포는 조사시기 및 지역 그리고 조사기간 동안의 강우량 등 여러 요인들에 의해 변이가 크게 나타나기 때문에 강우의 산성도 평가를 위해서는 동일지역에 대한 지속적인 평가가 필요하다.

표 1은 2005년 태안지역 강우의 주요 이온들의 농도를 월별로 표시한 것으로 월 평균 pH는 6월이 5.4를 나타내 다른 조사기간에 비해 산성도가 낮았으며, 6월 이후 산성도가 증가함을 보였다. 강우의 EC는 강우량이 많았던 7월 이후에 $16\text{--}20 \mu\text{S}\text{cm}^{-1}$ 로 낮은 수치를 보였으며, 주요 양이온 및 음이온의 농도도 7~9월 사이에 비교적 낮게 나타나 집중강우에 의한 세정작용을 나타내었다.

조사 기간 중 월별 강우량 및 EC 변화를 그림 3에 나타내었다. 조사기간 동안 월별 강우량은 7월에

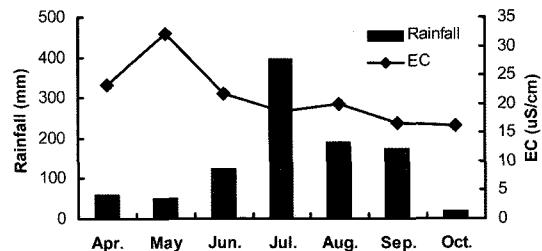


Fig. 3. Monthly changes of rainfall amounts and volume-weighted mean EC of rainwater at Taean in 2005.

Table 1. Monthly changes of chemical composition of rainwater collected at Taean

Month	pH	EC ($\mu\text{s cm}^{-1}$)	NH_4^+	Ca^{2+}	Na^+	SO_4^{2-}	NO_3^-
					$\mu\text{eq L}^{-1}$		
Apr.	5.0	23.3	30.6	76.7	90.8	129.3	55.9
May	4.3	32.1	33.6	163.8	411.2	125.0	62.2
Jun.	5.4	21.8	50.8	11.5	111.1	111.8	59.5
Jul.	4.5	18.5	23.0	6.4	66.6	87.1	33.5
Aug.	4.6	19.9	4.2	7.2	94.2	82.3	38.7
Sep.	4.4	16.6	n.d.*	18.7	68.6	21.2	20.6
Oct.	4.5	16.1	69.3	73.9	415.7	137.2	80.2

*n.d. : not detected

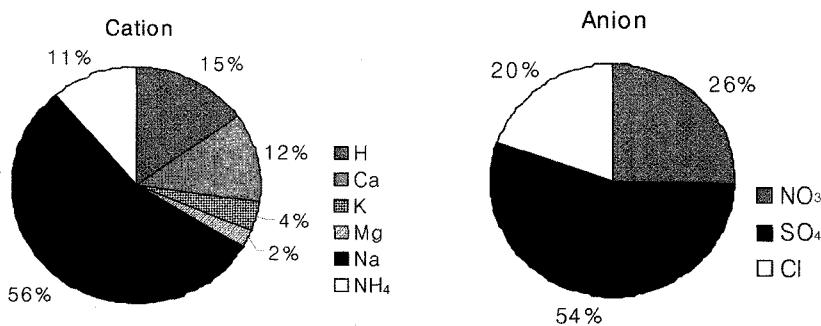


Fig. 4. Ion composition ratio of rainwater collected at Taean.

많았으며, 10월에 가장 적었다. 강우 중에 함유된 이온의 총량을 표시하는 EC는 강우량이 증가하는 6월 이후 16~22 μScm^{-1} 의 낮은 수치를 보여 전반적으로 강우량 분포에 따른 EC의 계절적 특성을 보였다. 전 조사 기간 중 평균 EC는 19.8 μScm^{-1} 로 2002~2003년 같은 기간(4~10월) 동안의 태안지역 강우의 EC 18.0 μScm^{-1} 보다 약간 증가하였다.

강우의 화학적 조성은 전체 이온함량에 대한 각 이온의 구성비를 구하여 그림 4에 나타내었다. 양이온 구성은 $\text{Na}^+ > \text{H}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 의 순이었으며, 음이온은 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 순이었다. 이러한 결과는 2002~2003년의 결과와 비교할 때, 음이온의 구성은 변화가 없었으나 $\text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{H}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 의 순으로 나타났던 양이온 구성에 있어서는 Ca^{2+} 의 구성 비율이 본 조사기간 중 12.2%로 기존 보고(Lee et al., 2004)의 30.4%에 비해 상대적으로 낮아졌음을 보였다.

측정된 강우의 pH는 대기 중에 존재하는 알칼리성 물질들에 의해 중화된 후의 수소이온 농도이므로 측정된 H^+ 에 NH_4^+ 와 Ca^{2+} 농도를 합한 것이 실제산성도에 가깝다고 보고(Galloway et al., 1987)된 바 있다. 우리나라 강우의 특성 중 하나는 높은 SO_4^{2-} 함량에 비해 산성도가 낮게 나타나는 것으로 이는 강우의 산성도를 중화 시킬 수 있는 물질들이 대기 중에 다량 함유되어 있기 때문으로 생각되며, 이러한 것은 중국

북부의 강우 특성(Galloway et al., 1987)과 유사한 것이다. 월별 측정 pH 값과 이온 분석으로 얻어진 Ca^{2+} , NH_4^+ 및 측정 pH 값으로부터 환산한 H^+ 당량 농도를 더해 이의 역수를 대수 값으로 구해진 이론 pH 값의 변화를 표 2에 나타내었다. 조사기간 평균 pH는 4.6을 나타내었는데 이는 2002~2003년 결과 (Lee et al., 2004) 및 1998년도 영농기의 태안지역 평균 강우 pH 4.6과 같은 결과(Lee and Lee, 2000)이나 2000년도 평균 pH 4.8 보다는 약간 낮은 값을 보였다. 그러나 태안지역의 평균 pH 4.6은 작물의 직접적인 피해는 우려되지 않는 수준이다. 월별 변화는 6월에 pH 5.4를 보인 이후 점차 낮아져 9월에 pH 4.4의 낮은 측정치(pH_{obs})를 보였다. 이론치(pH_{the})와 비교한 결과, 조사기간 중 강우 산성도 중화는 6월이 다른 기간에 비해 높았음을 보였다.

그림 5는 조사 기간 중 월별 강우의 sulfate 함량과 nss- SO_4^{2-} (non-sea salt sulfate) 함량 변화를 나타낸 것으로 인위적인 발생원에서 배출된 nss- SO_4^{2-} 는 sulfate 농도 중 해염에서 기인된 부분을 제외한 농도로 $\text{nss-}\text{SO}_4^{2-} = [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{Na}^+] \times 0.121$ 로 계산되었다. Na^+ 는 해염 이외의 인위적인 발생원이 없고 해염입자의 조성이 해수의 조성과 일치한다는 가정 하에 지표 물질로 사용하였다(Christian, 1963; Fujita et al., 2000). 계수 0.121은 해수의 $[\text{SO}_4^{2-}] / [\text{Na}^+]$ 의 당량비이다. 조사기간 중 강우 중에 용존하는 sulfate의 전체

Table 2. Monthly variations of pH of rainwater collected at Taean

Month	Apr.	May	Jun.	Jul.	Aug.	Sep.	Oct.	Mean
pH _{obs.}	5.0	4.3	5.4	4.5	4.6	4.4	4.5	4.6
pH _{the.} *	3.9	3.6	4.2	4.2	4.4	4.3	3.8	4.1

* $\text{pH}_{\text{the.}} = -\log([\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{Ca}^{2+}])$

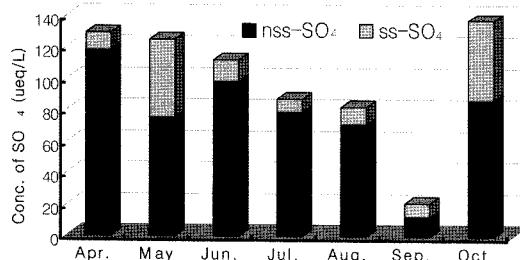


Fig. 5. Monthly change of sulfate contents of rainwater at Taean in 2005.

$$\text{non-sea salt } \text{SO}_4^{2-} = [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{Na}^+] \times 0.121$$

평균 함량은 $99.2 \mu\text{eqL}^{-1}$ 이었으며, 월별로는 9월까지 점차 낮아지다 10월에 다시 높아지는 계절적 변이를 보였다. 총 sulfate 함량 중 nss-SO_4^{2-} 함량은 평균 78%로 나타났다. 이러한 결과는 강우중에 함유된 sulfate의 대부분이 인위적인 발생원에서 기인된 것임을 의미하며, 태안지역 강우의 nss-SO_4^{2-} 함량비가 95% 및 88%를 차지했던 기존의 결과(Lee et al., 2001, 2004)와 비교할 때 본 조사기간 동안 해염의 영향이 컸음을 보였다.

적 요

태안지역에서 영농기간중 강우의 화학적 특성을 알아보기 위하여 2005년 4월부터 10월까지 26점의 강우를 채수하여 pH 및 화학적 성분조성을 조사하였다. 강우량을 고려한 가중평균(volume-weighted mean) 이온농도 변화와 일카리성 물질들에 의한 강우의 산성도 중화를 평가한 결과는 다음과 같다.

시료분석의 신뢰성을 검토한 전기전도도 수치 평가에서는 높은 상관을 나타내어 분석 이온들에 대한 신뢰가 인정되었다. 조사기간 중 태안지역에 내린 강우의 pH별 분포는 pH 4.5~5.0 범위가 가장 많았으며, 월별로는 6월이 다른 조사기간에 비해 산성도가 낮았다. 강우량과 강우의 EC 관계에서는 강우기가 비강우기인 6월 이전에 비해 EC가 낮은 계절적 특성을 보였다. 강우의 조성에서 양이온 구성은 $\text{Na}^+ > \text{H}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 의 순이었으며, Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} 및 H^+ 가 전체 양이온 함량의 94% 이상을 차지하였다. 음이온은 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 순으로 SO_4^{2-} 및 NO_3^- 가 약 80%를 차지하였다. 조사기간 중 강우 산성도 중화는 6월이 다른 기간에 비해 높았음을 보

였다. 총 sulfate 함량 중 nss-SO_4^{2-} 함량은 78%로 강우 중에 함유된 sulfate의 대부분이 인위적인 발생원에서 기인되었으며, 월별로는 9월까지 점차 낮아지다 10월에 다시 높아지는 계절적 변이를 보였다.

REFERENCES

- Charron, A., H. Plaisance, S. Sauvage, P. Coddeville, J. C. Galloo, and R. Guillerm, 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.
- Contardi, V., E. Franceschi, S. Bosio, G. Zanicchi, D. Palazzi, L. Cortessogno, and L. Gaggero, 2000: On the conservation of architectural artistic handwork of the 'Pietra di Finale'. *Journal of Cultural Heritage* **2**, 83-90.
- Cronan, C. S., and C. L. Schofield, 1979: Aluminum leaching response to acid precipitation: Effects on high-elevation watersheds in the Northeast. *Science* **204**(20), 304-306.
- Fujita, S. I., A. Takahashi, J. H. Weng, L. F. Huang, H. K. Kim, C. K. Li, F. T. Huang, and F. T. Jeng, 2000: Precipitation chemistry in East Asia. *Atmospheric Environment* **34**, 525-537.
- Galloway, J. N., D. Zhao, J. Xiong, and Likens G. E., 1987: Acid rain: China, United States, and a remote area. *Science* **236**, 1559-1562.
- Jakobowicz, J. M., 1994: *Acid Rain-An Issue for Regional Cooperation*. Gordon & Breach Science Publishers, 129-156.
- Johnston, J. W., D. S. Jr. Shriner, C. I. Klarer, and Lodge D. M., 1982: Effect of rain pH on senescence, growth, and yield of bush bean. *Environmental and Experimental Botany* **22**(3), 329-337.
- Johnston, D. W., and G. E. Taylor, 1989: Role of air pollution in forest decline in eastern north America. *Water, Air, and Soil Pollution* **48**, 21-43.
- Kondo, J., 1991: The ozone hole problems. *Proceedings of the 2nd IUAPPA Regional Conference on Air Pollution* **1**, 17-22.
- Lee, J. S., G. B. Jung, J. H. Kim, W. I. Kim, S. G. Yun, and J. C. Im, 2001: Volume-weighted ion concentration of rainwater in Taean area. *Korean Journal of Environmental Agriculture* **20**(4), 284-288. (in Korean with English abstract)
- Lee, J. S., G. B. Jung, J. D. Shin, and J. H. Kim, 2004: Chemical properties of rainwater in Suwon and Taeon area during farming season. *Korean Journal of Agricultural and Forest Meteorology* **6**(4), 250-255. (in Korean with English abstract)
- Lee, J. S., Y. K. Jung, and K. S. Lee, 1999: Chemical

- composition of rainwater in Taean area. *Korean Journal of Environmental Agriculture* **18**(3), 204-208. (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. *Journal of Korean Society of Soil Science and Fertilizer* **26**(4), 308-313. (in Korean with English abstract)
- Lee, J. S., and K. S. Lee, 2000: Neutralization assessment of NH_4^+ and Ca^{2+} on acidity of rainwater in Korea. *Korean Journal of Environmental Agriculture* **19**(1), 72-74. (in Korean with English abstract)
- Likens, G. E., J. N. Galloway, and T. J. Butler, 1979: Acid rain. *Scientific American* **241**(4), 39-47.
- Okochi, H., H. Kameda, S. Hasegawa, N. Saito, K. Kubota, and M. Igawa, 2000: Determination of concrete structures by acid deposition - An assessment of the role of rainwater on deterioration by laboratory and field exposure experiments using mortar specimens. *Atmospheric Environment* **34**, 2937-2945.
- Park, S. U., Y. H. Lee, and H. J. In, 2000: Estimation of wet deposition of sulfate using routinely available meteorological data and air-monitored data in Korea. *Atmospheric Environment* **34**, 3249-3258.
- Peart, M. R., 2000: Acid rain, storm period chemistry and their potential impact on stream communities in Hong Kong. *Chemosphere* **41**, 25-31.
- Rinallo, C., 1992; Effects of acidity of simulated rain on the fruiting of 'summerred' apple trees. *Journal of Environmental Quality* **21**, 61-68.
- Scorer, R. S., 1994: *Long Distance Transport. Acid Rain*. Gordon & Breach Science Publishers, 1-34.
- Taniyama, T., and H. Saito, 1981: Effects of acid rain on apparent photosynthesis and grain yield of wheat, barley and rice plant. *Report of Environmental Science Mie University* **6**, 87-101.
- Volker, A. M., 1988: The challenge of acid rain. *Science American* **259**(2), 14-22.