

수원지역 빗물의 이온 조성

이종식* · 정구복 · 김진호 · 김원일 · 이정택

농업과학기술원 환경생태과

Characteristics of Ionic Composition of Rainwater in Suwon

Jong-Sik Lee,* Goo-Bok Jung, Jin-Ho Kim, Won-Il Kim, and Jeong-Taek Lee

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

The issue of acid precipitation and related environmental problems in East Asia have been emerging. To evaluate the acidity and chemical characteristics of rainwater in Korea, its chemical properties during crop cultivation season from April to October were investigated at Suwon, Korea. Also, to estimate the contribution of ions on its acidity, ion composition characteristics and neutralization effects by cation ions were determined.

Ion balance and electrical conductivity balance between the measured and estimated values showed high correlation. Rainwater had distributed highly in the range of pH 4.5~5.6. The pH of rainwater was relatively high at June as compared with other monitoring periods. Na^+ was the main cation followed by NH_4^+ , Ca^{2+} , $\text{H}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$. Among these, Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} and H^+ covered over 93% of total cations. About 86% of anion in rainwater was composed of SO_4^{2-} and NO_3^- . In rainwater samples, NH_4^+ and Ca^{2+} contributed greatly to neutralization of the rain acidity. Also, 88% of soluble sulfate in rainwater was nss- SO_4^{2-} (non-sea salt sulfate).

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

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 대중의 인식이 높아짐에 따라 이러한 산성비의 영향과 그 대책 수립에 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; Johnson 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 빗물의 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 빗물의 산성도 뿐만 아니라 화학적 조성을 평가하는 것이 중요하다. 이를 위하여 강우량과 빗물의 산성도 및 주요 화학성분 함량 그리고 빗물 중 주요 이온들에 의한 중화를 고려한 월별 강우의 산성도 변화 구명이 요구된다.

따라서 본 연구는 경기도 수원지역의 강우 특성을 구명하기 위하여 조사기간 동안의 매 강우마다 빗물을 채취하여 pH 및 주요 화학성분들을 분석하였으며,

접수 : 2007. 1. 25 수리 : 2007. 3. 15

*연락처 : Phone: +82312900218,

E-mail: jongslee@rda.go.kr

각 성분에 대한 강우량을 고려한 가중평균치의 월별 변화를 조사하였다. 또한 측정 pH와 기존에 보고 (Kondo, 1991)된 식에 의해 구한 이론 pH 값의 차이를 비교하여 월별 강우 산성도 중화 정도의 변화를 살펴보았다.

재료 및 방법

본 조사는 경기도 수원시 농업과학기술원(37°16'28.72"N, 126°59'10.53"E)에 설치된 강우 자동채취기를 이용하여 2005년 영농기간 중 빗물을 채수하였다. 조사된 시료 수는 4월부터 10월까지 7개월간 39점을 채수하였다. 강우 채취는 Wet sampling 방식의 자동채취기(AQUA Control사, 일본)를 사용하여 매 강우마다 채수하였으며, 빗물의 화학성분은 수질오염공정시험법과 Standard Method (APHA, 1992)에 준하여 분석하였다. pH와 EC는 각각 Orion社(미국)의 EA 940 ion analyzer와 Model 162 conductivity meter를 사용하여 측정하였다. NH_4^+ 는 차아염소산 이온의 공존하에서 페놀과 반응하여 생성되는 청색의 Indophenol을 640nm에서 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, 빗물의 화학성분 분석결과에 대한 신뢰성 검토를 위하여 각 시료에 대한 이온균형(ion balance)와 전기전도도 수치(electric conductivity balance)를 조사하였다. 이온균형은 조사 시료에 대한 양이온 총량과 음이온 총량의 당량농도비 분포를 검토하였으며, 전기전도도 수치는 측정된 빗물의 이온농도를 근거로 Kondo(1991)이 사용한 아래의 식에 의해 계산된 이론치(EC_{the})와 직접 EC meter를 이용하여 측정한 실

측치(EC_{obs})를 비교하여 빗물에 존재하는 주요 이온들의 분석 여부를 판단하였다.

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

위 식에서 단위는 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 이고 []는 각 이온의 당량농도($\mu\text{eq L}^{-1}$)이다. 각 이온의 농도는 강우량을 고려한 가중평균값을 사용하였다.

결과 및 고찰

빗물의 화학성분 분석에는 분석결과에 대한 신뢰성 검토가 이루어져야 한다. Figure 1은 강우시료에 대한 이온 균형과 전기전도도 수치를 조사한 결과로서 양이온 합과 음이온 합이 비가 1.12로 양이온이 음이온에 비해 상대적으로 높은 함량을 보였으며, 이는 1.17의 1998년도와 유사한 결과를 나타낸 것이다. 전기전도도는 용액 중에 함유된 이온의 총량을 표시하는 것으로 측정된 EC_{obs} 와 이를 근거로 계산된 EC_{the} 가 같다면 빗물 중에 존재하는 주요 이온들이 모두 검출되었다고 볼 수 있으므로 전기전도도 수치가 이온 균형과 함께 분석의 신뢰성 검토에 사용된다. 본 조사 결과, 비율이 1.16으로 EC_{the} 가 EC_{obs} 보다 약간 높게 나타났다으나 높은 상관을 보였다. 또한, 1998년 빗물의 1.11와도 큰 차이를 보이지 않아 본 연구에서 분석된 수용성 이온들이 조사기간 중 수원지역에 내린 빗물에 존재하는 주요 이온들임을 확인하였다.

조사 기간중 수원 지역에 내린 매회 강우의 강우량 가중 pH 분포는 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 pH 4.5~5.0 및 5.0~5.6 범위가 각각 전체 조사 강우의 35.9%를 차지하여 가장 많은 분포를 보였다. 다음으로 pH 4.0~4.5 범위가 23.1%를 차지하여 전체적으로 pH 4.0~5.6의 범위가 약 95%를 차지하였다. 반면에 pH 5.6

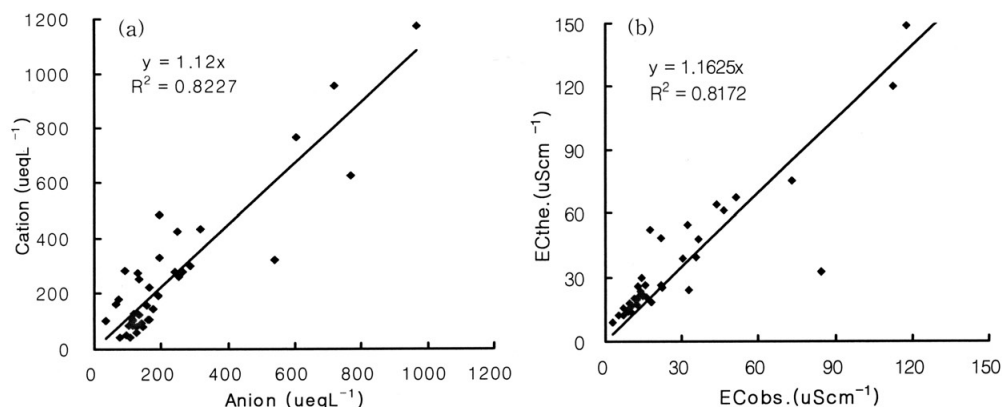


Fig. 1. Correlation between anion sum and cation sum (a) and measured electrical conductivity and calculated conductivity (b).

이상의 알카리성 강우는 전체 조사강우의 2.6%를 차지하였다. 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.*, 1999) 및 20.3%의 2002~2003년 결과 (Lee *et al.*, 2004) 보다도 pH 5.6 이상의 강우가 적게 분포함을 나타내었다. pH 4.0~5.0 범위의 강우가 농업생태계에 미치는 영향으로는 토양중 A1의 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. 또한, 본 조사 기간동안 작물의 생육저해 및 가지적 피해한계인 pH 4.0~3.2 범위 (Johnston *et al.*, 1982)의 강우도 2.6%를 나타내었다. pH 4.0 미만의 산성비는 2002~2003년 기간의 4.3% 보다 줄어든 결과를 보였다. 수원지역의 연차별 강우 pH 분포는 수원지역은 본 조사기간인 2005년도가 이전에 비하여 pH 5.6 이상의 강우가 크게 줄어든 반면, pH 4.5~5.6 범위의 강우가 증가하는 경향을 보였다. 이와 같이 강우의 pH 분포는 조사기간의 강우량 등 여러 요인들에 의해 변이가 크게 나타나기 때문에 강우의 산성도 평가를 위해서는 동일지역에 대한 지속적인 평가가 필요하다.

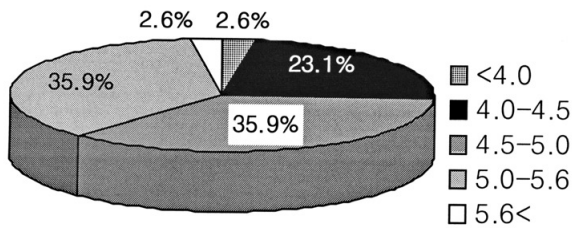


Fig. 2. Ratio of pH distribution of rainwater in Suwon area.

Table 1은 2005년 수원지역 강우의 주요 이온들의 함량을 월별로 표시한 것으로 월 평균 pH는 6월이 5.3을 나타내 다른 조사기간에 비해 산성도가 낮았으

며, 6월 이후 점차 산성도가 증가함을 보였다. 빗물 중 주요 양이온 및 음이온의 농도는 강우량이 많았던 7~9월에 낮은 수치를 보였다. 특히, 강우 산성도의 증화에 큰 영향을 주는 것으로 알려진 NH_4^+ 및 Ca^{2+} 의 함량이 집중강우로 인한 대기중 세정으로 이 시기에 낮게 나타났다.

조사 기간 중 월별 강우량 및 EC 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 월별 강우량은 5월 이후 증가하여 10월에 다시 줄어들었으며, 빗물 중에 함유된 이온의 총량을 표시하는 EC는 강우량이 증가하는 5월 이후 $19 \sim 22 \mu S cm^{-1}$ 의 낮은 수치를 보이다가 10월에는 $33 \mu S cm^{-1}$ 으로 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 특히, 강우량이 많았던 7~9월에 $13 \sim 18 \mu S cm^{-1}$ 로 낮은 수치를 보여 집중강우에 의한 세정작용을 나타내었다. 이와 같이 강우량 분포에 따른 EC의 계절적 특성을 보였다. 전 조사 기간 중 평균 EC는 $26.8 \mu S cm^{-1}$ 로 2002~2003년 같은 기간(4~10월) 동안의 수원지역 강우의 EC $17.7 \mu S cm^{-1}$ 보다 증가하였다.

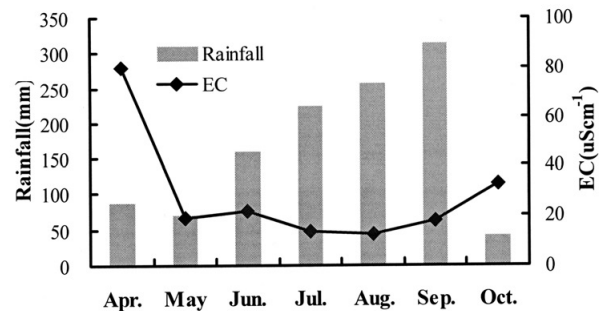


Fig. 3. Monthly changes of rainfall amounts and volume-weighted mean EC of rainwater in Suwon in 2005.

빗물의 화학적 조성을 보기 위하여 전체 이온함량에 대한 각 이온의 구성비를 구하여 Fig. 4에 나타내었다. 양이온 구성은 $Na^+ > NH_4^+, Ca^{2+}, H^+ > K^+ > Mg^{2+}$ 의 순이었으며, 음이온은 $SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^-$ 순이었다. 이러한 결과는 2002~2003년의 결과와 비교할 때, 음이온의 구성은 변화가 없었으나 $NH_4^+ > H^+ >$

Table 1. Monthly changes of chemical composition of rainwater collected in Suwon area.

Month	pH	NH_4^+	Ca^{2+}	Na^+	SO_4^{2-}	NO_3^-
Apr.	4.3	40.9	42.1	113.8	115.5	60.4
May	4.9	19.0	22.1	129.2	110.6	55.3
Jun.	5.3	56.5	13.6	110.1	118.5	62.4
Jul.	5.0	27.5	8.2	42.0	86.0	27.7
Aug.	4.7	5.6	7.0	57.2	79.2	19.0
Sep.	4.3	4.3	41.6	119.4	70.5	23.0
Oct.	4.3	55.9	47.7	122.9	93.3	69.0

Ca²⁺ > Mg²⁺ > K⁺의 순으로 나타났던 양이온 구성에 있어서는 H⁺의 구성 비율이 상대적으로 높아졌음을 보였다.

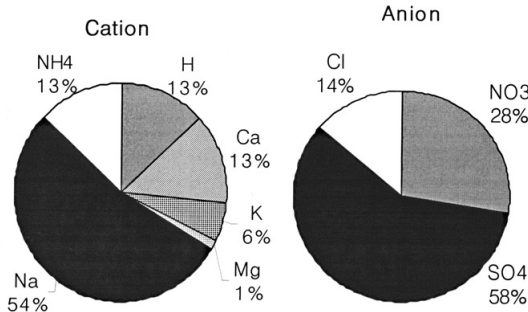


Fig. 4. Ratio of ionic compositions both cation and anion in rainwater collected in Suwon in 2005.

측정된 강우의 pH는 대기 중에 존재하는 알칼리성 물질들에 의해 중화된 후의 수소이온 농도이므로 측정된 H⁺에 NH₄⁺와 Ca²⁺ 농도를 합한 것이 실제산성도에 가깝다고 보고 (Galloway *et al.*, 1987)된 바 있다. 우리나라 빗물의 특성 중 하나는 높은 SO₄²⁻ 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 빗물 특성 (Galloway *et al.*, 1987)과 유사한 것이다. 월별 측정 pH 값과 이온 분석으로 얻어진 Ca²⁺, NH₄⁺ 및 측정 pH 값으로부터 환산한 H⁺ 당량 농도를 더해 이의 역수를 대수값으로 구해진 이론 pH값의 변화를 Table 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)이며, 작물의 직접적인 피해는 우려되지 않았다. 월별 변화는 6월에 pH 5.3을 보인 이후 점차 낮아져 9월에 pH 4.3의 낮은 측정치(pH_{obs.})를 보였다. 이론치 (pH_{the.})와 비교한 결과, 조사기간 중 강우 산성도 증가는 6월이 다른 기간에 비해 높았음을 보였다.

Figure 5는 조사 기간 중 월별 강우의 sulfate 함량과 nss-SO₄²⁻ 함량 변화를 나타낸 것으로 인위적인 발생원에서 배출된 nss-SO₄²⁻ (non-sea salt sulfate)는 sulfate 농도 중 해염에서 기인된 부분을 제외한 농도

로 nss-SO₄²⁻ = [SO₄²⁻] - [Na⁺] × 0.121로 계산되었다. Na⁺는 해염 이외의 인위적인 발생원이 없고 해염 입자의 조성이 해수의 조성 과 일치한다는 가정 하에 지표물질로 사용하였다 (Christian, 1963; Fujita *et al.*, 2000). 계수 0.121은 해수의 [SO₄²⁻]/[Na⁺]의 당량비이다. 조사기간 중 빗물 중에 용존하는 sulfate의 전체 평균 함량은 88.7 eq L⁻¹이었으며, 총 sulfate 함량 중 nss-SO₄²⁻ 함량은 88%로 나타났다. 이러한 결과는 빗물 중에 함유된 sulfate의 대부분이 인위적인 발생원에서 기인된 것임을 의미하며, 89%를 차지했던 기존의 결과 (Lee *et al.*, 2004)와 비교할 때 해염의 영향은 변화가 없었다.

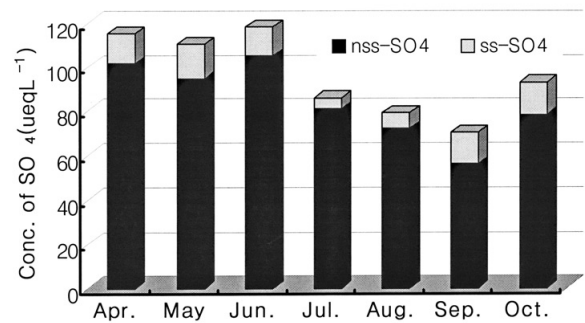


Fig. 5. Monthly changes of sulfate contents of rainwater in Suwon in 2005.

* non-sea salt SO₄²⁻ = [SO₄²⁻] - [Na⁺] × 0.121

요 약

수원지역에서 영농기간 중 강우의 화학적 특성을 알아보기 위하여 2005년 4월부터 10월까지 39점의 빗물을 채수하여 pH 및 화학적 성분조성을 조사하였다. 강우량을 고려한 가중평균 (volume-weighted mean) 이온농도 변화와 알칼리성 물질들에 의한 빗물의 산성도 중화를 평가한 결과는 다음과 같다.

시료분석의 신뢰성을 검토한 이온균형과 전기전도도 수치 평가에서는 각각 높은 상관성을 나타내어 분석 이온들에 대한 신뢰가 인정되었다. 조사기간 동안 빗물의 pH 분포는 pH 4.5~5.6 범위가 많았으며, 월별로는 6월이 다른 조사기간에 비해 높았다. 강우량과 빗물의 EC 관계에서는 강우량이 증가한 5월 이후 낮은 EC값을 보이다가 강우량이 적었던 10월부터 다시 증

Table 2. Monthly changes of pH between estimated and observed value in rainwater collected in Suwon area.

Month	Apr.	May	Jun.	Jul.	Aug.	Sep.	Oct.
pH _{obs.}	4.3	4.9	5.3	5.0	4.7	4.3	4.3
pH _{the.}	3.9	4.3	4.1	4.3	4.5	4.0	3.8

pH_{the.} = -log([H⁺] + [NH₄⁺] + [Ca²⁺])

가하는 경향을 보였다. 빗물의 조성에서 양이온 구성은 $\text{Na}^+ > \text{NH}_4^+, \text{Ca}^{2+}, \text{H}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 의 순이었으며, $\text{Na}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ca}^{2+}$ 및 H^+ 가 전체 양이온 함량의 93% 이상을 차지하였다. 음이온은 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 순으로 SO_4^{2-} 및 NO_3^- 가 약 86%를 차지하였다. 조사기간 중 강우 산성도 중화는 6월이 다른 기간에 비해 높았음을 보였다. 총 sulfate 함량 중 nss- SO_4^{2-} 함량은 88%로 빗물중에 함유된 sulfate의 대부분이 인위적인 발생원에서 기인되었다.

인 용 문 헌

- APHA, AWWA, WEF. 1995. Standard methods for the examination of water and wastewater. 4:36-90.
- 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.
- Contardi, V., E. Franceschi, S. Bosio, G. Zanocchi, D. Palazzi, L. Cortessogno, and L. Gaggero. 2000. On the conservation of architectural artistic handwork of the 'Pietra di Finale'. *J. 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 G.E. Likens. 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. *Acid rain*. Gordon & Breach Science Publishers p.129-156
- Johnston, J. W., D.S. Jr. 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.
- 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 (Vol. 1)* p.17-22.
- Lee, J.S., G.B. Jung, J.D. Shin, and J.H. Kim. 2004. Chemical properties of rainwater in Suwon and Taean area during farming season. *Korean J. of Agricultural and Forest Meteorology* 6(4):250-255. (in Korean with English abstract)
- Lee, J.S., B.Y. Kim, J.H. Kim, and S.G. Hong. 1999. 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, 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 NH_4^+ and Ca^{2+} on Acidity of Rainwater in Korea. *Korean J. 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.
- Pearl, M.R. 2000. Acid rain, storm period chemistry and their potential impact on stream communities in Hong Kong. *Chemosphere* 41:25-31.
- Rinaldo, C. 1992; Effects of acidity of simulated rain on the fruiting of 'summered' apple trees *J. Environ. Qual.* 21:61~68.
- Scorer, R.S., 1994. Long distance transport. *Acid rain*. Gordon & Breach Science Publishers p.1-34.
- 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.