

영농기 강우의 화학적 특성 및 부하량 평가

고병구 · 김민경^{1*} · 이종식¹ · 김건엽¹ · 박성진¹ · 권순익¹ · 정구복¹ · 이덕배¹

농촌진흥청 국립식량과학원, ¹국립농업과학원

Chemical Properties and Nutrient Loadings of Rainwater during Farming Season

Byong-Gu Ko, Min-Kyeong Kim^{1*}, Jong-Sik Lee¹, Gun-Yeob Kim¹,
Seong-Jin Park¹, Soon-Ik Kwon¹, Goo-Buk Jung¹, and Deog-Bae Lee¹

National Institute of Crop Science(NICS), RDA, 1085 Neidong, Miryang 627-803, Republic of Korea

¹National Academy of Agricultural Science(NAAS), RDA, 150 Suin-ro, Suwon 441-707, Republic of Korea

Acid rain and its problem to environment such as acid precipitation and environmental problems related to the air pollution in East Asia has been emerging. To evaluate the acidity and chemical characteristics of rainwater precipitated in western Korea, Suwon and Taean, its pH and ion concentrations were investigated during farming season (April to November) in 2009. Also, ion composition and cation-affected neutralization were determined to evaluate the contribution of cations on the acidity of rainwater. Ion and electrical conductivity between the measured and the estimated showed high correlation. The Na⁺ in rainwater was the main cation followed by NH₄⁺ > Ca²⁺ > H⁺ > Mg²⁺ > K⁺. Sum of Na⁺ and NH₄⁺ contents was over 65% of total cations contents. In the case of anions, the concentration was in order of SO₄²⁻ > NO₃⁻ > Cl⁻. The SO₄²⁻ among anions in rainwater composed about 61%, which showed on average 130.2 μeq L⁻¹ and 121.3 μeq L⁻¹ during monitoring at Suwon and Taean, respectively. Also, 89.6 and 88.6% of soluble sulfate in rainwater at Suwon and Taean area was NSS-SO₄²⁻ (Non-Sea Salt sulfate). Especially, NH₄⁺ and Ca²⁺ contributed greatly in neutralizing the acid rain in dry season. Total nitrogen content flowed into soil from rain was around 1~2 kg ha⁻¹ in each month, but in July at Suwon, it reached 6 kg ha⁻¹ due to heavy rain (over 7.3 mm).

Key words: Acidity, Discharge, Nutrient, Rainwater

서 언

지난 몇 십년간 사람의 활동이 지속적으로 증가함에 따라 여러 가지 발생된 환경오염 중 산성비에 의해 환경문제가 제기되고 있으며, 특히 빠르게 산업이 발전하고 있는 지역에서는 더욱 심각하다 (Wang et al., 2007).

강우는 대기 중에 있는 오염물질들을 정화하는 중요한 기작 (Scorer, 1994)이다. 대기 중으로 배출되는 여러 물질은 자연적인 요인으로 육상·해상 생물에 의한 방출과 산불, 지질운동, 바람에 의한 먼지 등의 요인이 있으며, 인간의 일반적 생활과 산업 활동 과정에서 발생되는데, 구름 내에서의 세정작용과 강우 시 흡수와 흡착 과정에서 산성비가 생성된다 (Park et al., 2000). 빗물 속에는 음

이온인 황산이온 (SO₄²⁻), 질산이온 (NO₃⁻), 염소이온 (Cl⁻) 과 양이온인 수소이온 (H⁺), 나트륨이온 (Na⁺), 칼륨이온 (K⁺), 마그네슘이온 (Mg²⁺), 칼슘이온 (Ca²⁺) 및 암모늄이온 (NH₄⁺)이 섞여서 화학적 반응을 나타내게 된다 (Kim, 2005). 이 중 음이온 농도가 높으면 pH 값이 낮아지고 양이온 농도가 높으면 pH 값이 높아진다.

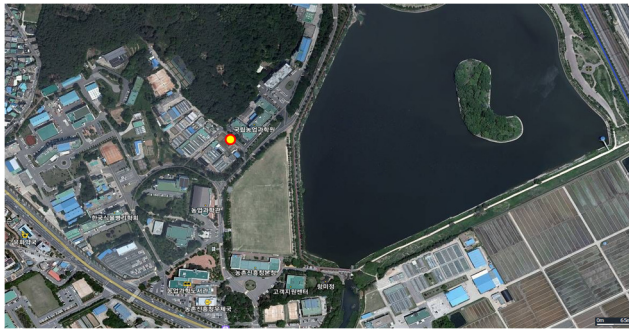
산성비의 영향은 풍향과 풍속에 따라 차이는 있으나 장거리 이동으로 오염원으로부터 떨어져 있는 주변 국가에도 직접 또는 간접으로 영향을 주는 등 그 피해가 광범위하다 (Charron et al., 2000). 세계 16개국 38장소의 빗물중의 총 음이온 농도를 기준으로 빗물의 산성도를 조사한 결과 말레이시아의 Tana Rata에서 가장 깨끗한 (16.2 μequiv) 비가 내리고 중국 중경이 가장 오염된 비가 내리고 있다는 보고 (Kim, 2005)가 있다.

작물과 토양 및 지표수는 비, 눈 또는 안개 등의 습식침전물, 그리고 가스와 미세입자와 같은 건식침전물의 형태로 강하되는 화학성분들의 영향을 받는다. 산성비의

접수 : 2010. 9. 13 수리 : 2010. 9. 29

*연락처 : Phone: +82312900220

E-mail: kimmk72@korea.kr



Suwon



Taean

Fig. 1. Location of two different sampling site, Suwon and Taean.

영향으로는 산림이나 농작물 (Rinallo, 1992), 토양 및 미생물 (Wang et al., 2010), 하천 및 호수 (Cronan and Schofield, 1979), 건축물 (Contardi et al., 2000; Okochi et al., 2000) 인체에 대한 피해 (Peart, 2000) 등이 알려져 있다.

우리나라의 경우에는 산성비에 의한 뚜렷한 대규모 피해지역이 아직은 없으며 기존의 보고 (Lee et al., 1999; 2004; 2009)와 같이 그 현상이 우리나라와 같은 중위도에 있는 서유럽의 국가들과 달리 우리나라는 월별 강우량 변화가 크고 대기 중 알카리 성분들에 의해 강우의 산성도가 크게 중화되는 특성을 지니고 있다. 그러나 우리나라는 최근 급속한 산업화로 많은 양의 이황화산가스를 배출하고 있는 중국의 동쪽에 위치하고 있으며, 편서풍 영향 하에 위치한 지리적 여건으로 강우의 산성도 등 이화학적 특성과 관련하여 지속적으로 모니터링을 할 필요가 있다.

또한, 환경에 대한 대중의 인식이 높아짐에 따라 이러한 산성비의 영향과 그 대책 수립에 많은 관심을 모으고 있다. 이를 위해서는 강우의 화학적 조성을 평가하는 것도 중요하며, 강우량 뿐만 아니라, 강우 중 주요 이온들에 의한 중화를 고려한 시기별 강우의 산성도 변화 구명이 요구된다.

따라서, 본 연구는 강우의 화학적 특성과 부하량을 평가하기 위하여 2009년 4월부터 11월까지 수원과 태안지역에서 매 강우시 강우를 채취하여 pH 및 주요 화학성분을 분석하였다. 또한, 측정된 강우 pH와 대기 중에서 중화과정이 없을 경우의 산성도인 이론 pH값과의 차이를 비교한 월별 강우 산성도 중화정도 및 강우량을 고려한 각 이온성분의 가중 평균치를 비교 검토하였다.

재료 및 방법

조사지점 선정 도시인근 농업지역인 경기도 수원시 서둔동 국립농업과학원 (37° 16'28.72"N, 126° 59'10.53"E) 과 주변에 공장, 주택 등이 적고 논밭으로 구성되어 있는

전형적인 농촌지역인 태안 (태안군농업기술센터 36°43'48"N, 126° 18'28"E)에 각각 설치된 자동 강우 채취기를 이용하여 2009년 영농기간인 4월부터 11월까지 빗물을 채수하였다 (Fig 1).

조사시기 및 분석방법 조사된 시료 수는 2009년 4월부터 11월까지 8개월간 수원 32점, 태안 21점을 채취하였다. 강우 채취는 Wet sampling 방식의 자동채취기 (AQUA Control Co., Japan)를 사용하여 매 강우마다 채수하였으며, 빗물의 화학성분은 수질오염공정시험법 (MOE, 2004)과 Standard Method (APHA, 1992)에 준하여 분석하였다. pH와 EC는 각각 EA 940 ion analyzer (Orion, USA)와 Model 162 conductivity meter (Orion, USA)를 사용하여 측정하였다. NH₄-N는 차아염소산 이온의 공존 하에서 페놀과 반응하여 생성되는 청색의 Indophenol을 640 nm에서 측정하는 Indophenol법, SO₄²⁻는 BaCl₂에 의한 비탁법, NO₃-N는 1N-HCl로 hydroxide와 carbonate에 의한 영향을 제거하고 흡광도를 측정하는 자외선 흡광도법, Cl⁻은 치오시안산 제2수은법을 사용하여 비색정량하였으며, 기타 양이온들은 ICP (GBC Integra XMP, Australia)를 이용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

강우의 화학적 조성은 산성도 원인물질 및 중화에 미치는 요인 구명에 중요하다. Figure 2는 이러한 화학적 특성을 알아보기 보기 위하여 전체 이온함량에 대한 각 이온의 구성비를 구하였다. 양이온 구성은 Na⁺ > NH₄⁺ > Ca²⁺ > H⁺ > Mg²⁺ > K⁺의 순이었으며, 음이온은 SO₄²⁻ > NO₃⁻ > Cl⁻ 순이었다. 양이온 중 Na⁺와 NH₄⁺이 전체 양이온의 65% 이상을 차지하였으며, 음이온의 경우에는 SO₄²⁻의 비율이 약 61%를 차지하였다. 이는 2005년의 결과 (Lee et al., 2007)와는 이온의 구성 차이가 없었으나 NH₄⁺ > H⁺ > Ca²⁺ > Mg²⁺ > K⁺의 순으로 나타났던 2002~2003년

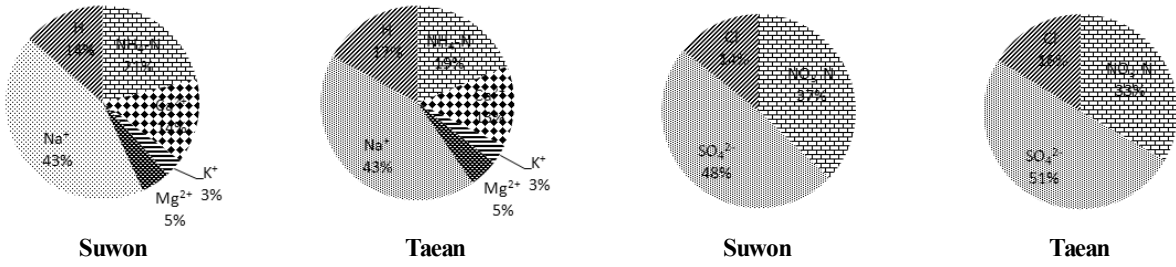


Fig. 2. Cation (left) and anion (right) composition ratio of rainwater collected at Suwon and Taean in 2009.

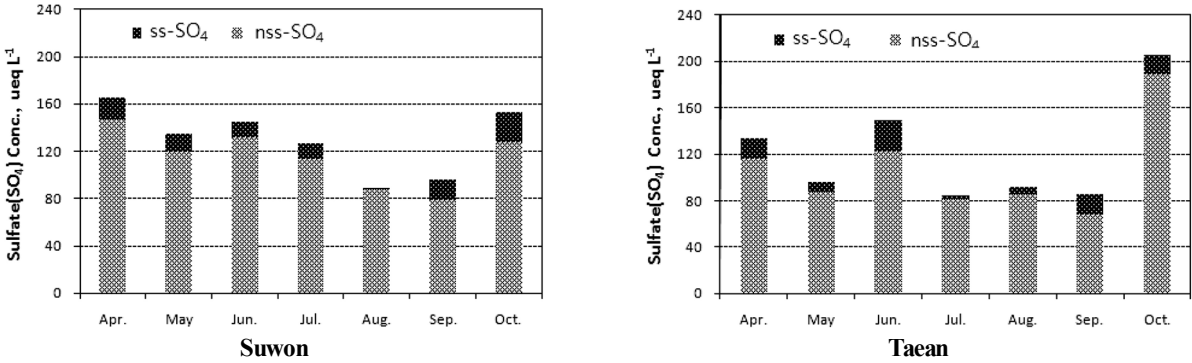


Fig. 3. Monthly changes of sulfate contents of rainwater at Suwon (left) and Taean (right) in 2009.

수원지역 강우의 양이온 구성 (Lee et al., 2004)과 비교할 때, H⁺의 구성 비율이 Ca²⁺ 보다 상대적으로 낮아졌다.

Figure 3은 조사 기간 중 월별 강우의 sulfate 함량과 NSS-SO₄²⁻ (Non-Sea Salt sulfate) 함량 변화를 나타낸 것으로 인위적인 발생원에서 배출된 NSS-SO₄²⁻는 sulfate 농도 중 해염에서 기인된 부분을 제외한 농도로 NSS-SO₄²⁻ = [SO₄²⁻] - [Na⁺] × 0.121로 계산되었다. Na⁺는 해염 이외의 인위적인 발생원이 없고 해염입자의 조성이 해수의 조성하고 일치한다는 가정 하에 지표물질로 사용하였다 (Christian, 1963; Fujita et al., 2000). 계수 0.121은 해수의 [Na⁺]/[SO₄²⁻]의 당량비이다.

조사기간 중 강우 중에 용존해 있는 sulfate의 전체 평균 함량은 수원 130.2 ueq L⁻¹ 태안 121.3 ueq L⁻¹이였으며, 수원지역에 4월 165.9 ueq L⁻¹, 태안지역 10월 205 ueq L⁻¹으로 연중 가장 높게 나타났다. 총 sulfate 함량 중 NSS-SO₄²⁻ 함량은 수원 89.6%, 태안 88.6%로 나타났다. 이러한 결과는 강우 중에 함유된 sulfate의 대부분이 인위적인 발생원에서 기인된 것임을 의미하며, 88~89%를 차지했던 기존의 조사한 결과 (Lee et al., 2004; 2007)와 비교할 때 유사한 수준이라고 할 수 있다.

Figure 4는 조사지역 강우의 산성도 중화를 평가하기 위하여 측정 pH와 기존 보고 (Galloway et al., 1987)에 의해 구한 이론 pH값 (pH_{the.})를 비교한 것이다. pH_{the.}는 -log([H⁺]+[NH₄⁺]+[Ca²⁺])로 계산되었다. 이 1:1 직선의 오른쪽으로 치우칠수록 중화가 많이 일어났음을 의미하는 것으로 그림에서 보듯이 본 조사기간 중 수원지

역에 내린 강우 pH_{the.} 비교에 있어 오른쪽으로 위치하여 중화가 일어났음을 보여 주었다. 한편 태안지역에 내린 강우는 pH_{the.} 비교에 있어 수원강우에 비하여 가운데에 위치하여 중화가 덜 일어났음을 보여 주었다.

Figure 5는 작물재배에서 중요한 영양소인 질소 즉 암모니아태 및 질산태 질소 농도 변화를 조사한 결과이다. 총 무기태 질소의 강우량 가중 평균 농도 (Volume-weighted mean concentration)를 연중 분석한 결과, 수원지역의 경우 다른 시기에 비해 10월에 270 ueq L⁻¹로 가장 높게 나타났으며 나머지 기간은 150 ueq L⁻¹내외였으며 8월에 85 ueq L⁻¹로 가장 낮게 나타났다.

Figure 6은 수원과 태안에서 월별 강우량과 연중 강우 중 총 질소 함량을 비교한 결과로서 연중 두 지역 모두 월별 비슷한 변화양상을 보였으나 7월의 강우량은 두 지역간 차이가 컸다. 영농을 시작하는 4월에는 총 질소량이 태안에서 수원보다 많은 것으로 나타났다. 두 지역 모두 7월을 제외한 매월 약 1~2 kg ha⁻¹ 정도의 질소가 강우를 통하여 토양에 공급되는 것을 볼 수 있었다. 한편, 7월의 경우 수원지역의 강우사상별 강우량은 7.3 mm 이상으로서, 이때 총 질소량은 6 kg ha⁻¹로 가장 많은 양으로 나타났지만 대부분은 주변 수계로 바로 유입되어 작물의 이용은 많지 않을 것으로 생각된다.

수원지역 황산이온 (SO₄²⁻)의 경우 강우를 통하여 토양에 공급되는 양이 매월 2~7 kg ha⁻¹로 나타났으며 특히 강우가 많은 7월에는 28.9 kg ha⁻¹로 나타났다. 강우 중에 존재하는 황산이온은 석유나 석탄 또는 생물

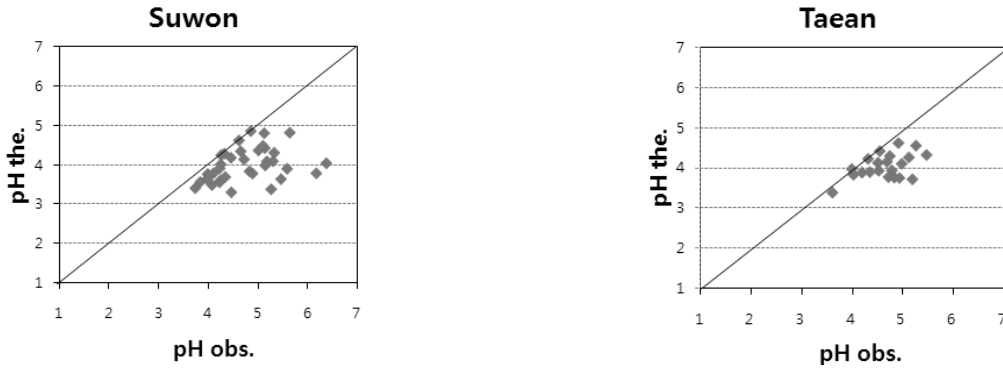


Fig. 4. Correlation between $pH_{obs.}$ (observational pH) and $pH_{the.}$ (theoretic pH) of rainwater at Suwon and Taean in 2009. $pH_{the.}$ (theoretic acidity: $-\log([H^+]+[NH_4^+]+[Ca^{2+}])$).

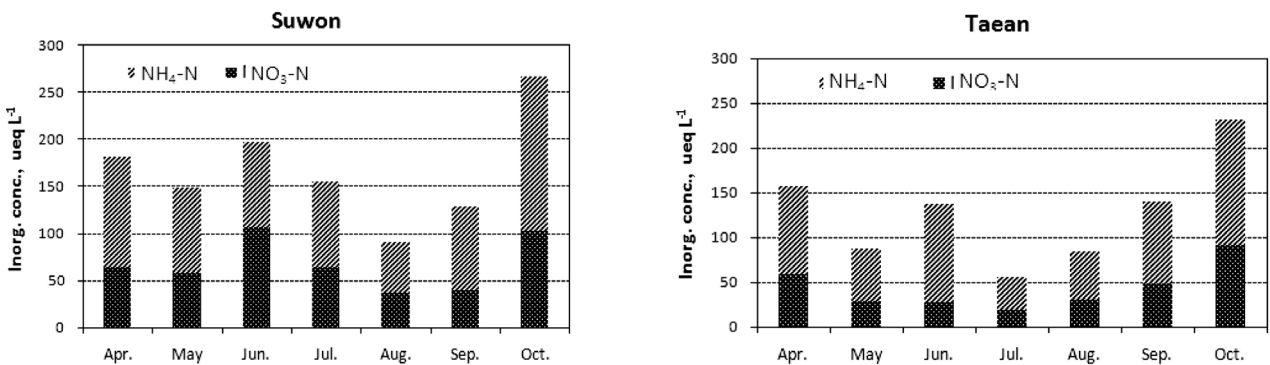


Fig. 5. Monthly change of inorganic nitrogen of rainwater collection at Suwon and Taean in 2009.

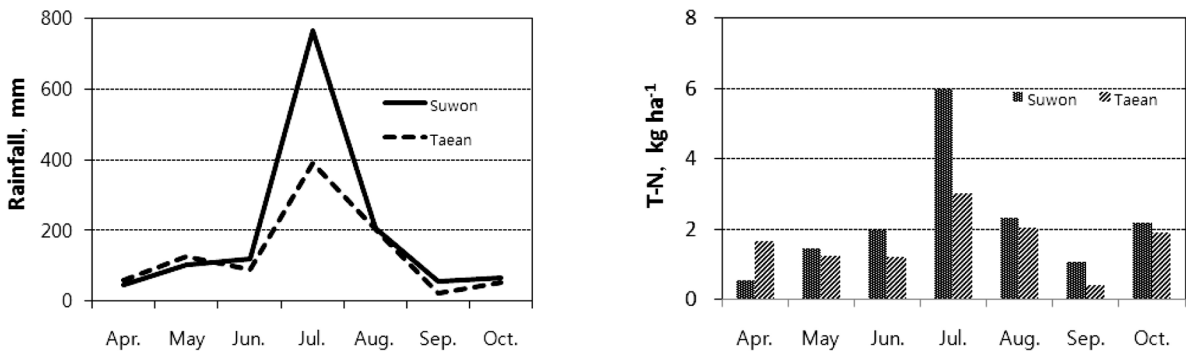


Fig. 6. Monthly changes of rainfall and total nitrogen amounts at Suwon and Taean area in 2009.

Table 1. Monthly change of inorganic ion contents Suwon and Taean in 2009.

Month	Suwon				Taean			
	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	K^+	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	K^+	Mg^{2+}
	----- kg ha ⁻¹ -----							
Apr.	2.1	0.36	0.11	0.06	4.2	0.97	0.19	0.22
May	5.3	0.65	0.13	0.07	4.3	0.66	0.56	0.14
Jun	5.4	1.06	1.55	0.26	3.7	1.08	1.02	0.07
Jul.	28.9	2.81	3.38	0.62	15.8	0.91	0.44	0.62
Aug.	7.2	1.66	0.33	0.19	8.7	0.42	0.17	0.17
Sep.	2.5	0.18	0.09	0.07	0.9	0.01	0.01	0.02
Oct.	4.6	0.64	0.06	0.16	5.1	0.64	0.16	0.18
Total	56.0	7.37	5.65	1.42	42.8	4.69	2.55	1.41

체를 태울 때 황이 산화되어 배출된 가스, 곧 이산화황(SO₂)으로부터 발생된다. 강우성분의 이온조성의 근원 파악연구 (Galloway et al., 1987)에서 강우 성분 중 Na⁺와 Mg²⁺는 주로 해염에서 기인되며, Ca²⁺는 토양과 건축자재가 주 발생원임을 밝혔다. 주요 영농기인 4월~10월 동안 작물에 영양원으로 사용될 수 있는 이온인 SO₄²⁻, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺는 수원지역에서는 56.0, 7.4, 5.7, 1.4 kg ha⁻¹, 태안에서는 42.8, 4.7, 2.6, 1.4 kg ha⁻¹이 각각 공급되는 것으로 나타났다 (Table 1). 자동차 등 사람의 활동이 많은 도시인근에 위치한 농업지역인 수원의 조사 지점에서 더 많은 무기성분이 강우에 포함되어 있는 것으로 나타났다.

적 요

수원과 태안에 위치한 농업지역에서 영농기간 중 강우의 화학적 특성을 알아보기 위하여 2009년 4월부터 11월 까지 강우 53점을 채수하여 강우 중의 이온조성, 산성도 및 강우량을 고려한 가중평균 이온농도 변화를 평가하였다.

강우의 조성에서 양이온 구성은 Na⁺ > NH₄⁺ > Ca²⁺ > H⁺ > Mg²⁺ > K⁺의 순이었으며, Na⁺와 NH₄⁺ 성분이 전체 양이온 조성의 65% 이상을 차지하였다. 음이온은 SO₄²⁻ > NO₃⁻ > Cl⁻ 순으로 SO₄²⁻가 약 61%를 차지하였다. 조사 기간 중 평균 sulfate 함량은 수원 130.2 µeq L⁻¹ 태안 121.3 µeq L⁻¹이었으며, 이중 비해염 sulfate (NSS-SO₄²⁻) 함량이 92%를 차지하여 강우 중에 함유된 sulfate의 대부분이 인위적인 발생원에 기인된 것을 알 수 있었다.

강우량을 고려한 월별 질소 부하량은 약 1~2 kg ha⁻¹ 정도로 토양에 공급되는 것을 볼 수 있었다. 특히, 수원지역의 7월 강우사상별 강우량은 7.3 mm 이상으로 총질소는 6 kg ha⁻¹로 가장 많이 부하되는 것으로 나타났다. 주요 영농기인 4~10월 동안 SO₄²⁻, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺의 부하량은 수원에서 각각 56.0, 7.4, 5.7, 1.4 kg ha⁻¹ 이었고, 태안에서 각각 42.8, 4.7, 2.6, 1.4 kg ha⁻¹ 이었다.

인 용 문 헌

APHA, AWWA, WEF. 1992. Standard Methods for the Examination of Water and Waste. 4:36-90.
 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. England. p.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. 204:304-306.
 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.
 Kim, J.H. 2005. Atmospheric Acidic Deposition: State of Acid Rain in Korea and the World. The Korean Journal of Ecology. 28:169-180.
 Lee, J.S., M.K. Kim, S.J. Park, C.M. Choi, and T.W. Jung. 2009. Neutralization of acidity and ionic composition of rainwater in Taean. Korean J. of Soil. Sci. Fert. 5:336-340.
 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 Journal of Agricultural and Forest Meteorology. 6:250-255.
 Lee, J.S., G.Y. Kim, J.T. Lee, K.Y. Lee, and B.Y. Park. 2007. Characteristics of ionic composition of rainwater in Taean. Korean Journal of Agricultural and Forest Meteorology. 9:49-54.
 Lee, J.S., Y.K. Jung, and K.S. Lee. 1999. Chemical composition of rainwater in Taean area. Kor. J. Environ. Agric. 18:204-208.
 Ministry of Environment. 2004. Korea standard methods for water quality. Ministry of Environment. Goacheon. Korea.
 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.
 Rinaldo, C. 1992. Effects of acidity of simulated rain on the fruiting of 'summered' apple trees. J. of Environmental Quality. 21:61-68.
 Scorer, R.S. 1994. Long distance transport. Acid rain, p. 1-34. Gordon & Breach Science Publishers. USA.

Wang, T.J., F. Jiang, S. Li, and Q. Liu. 2007. Trends in air pollution during 1996-2003 and cross-border transport in city clusters over the Yangtze River Delta Region of China. *Terr Atmos Ocean Sci* 5:995-1009.

Wang, C., P. Guo, G. Han, X. Feng, P. Zhang, and X.

Tian. 2010. Effect of simulated acid rain on the litter decomposition of *Quercus acutissima* and *Pinus massoniana* in forest soil microcosms and the relationship with soil enzyme activities. *Science of The Total Environment*. 408:2706-2713.