

수원과 안성지역 빗물의 화학성분 조성

이종식 · 김복영 · 김진호 · 홍승길
농업과학기술원

Chemical Composition of Rainwater in Suwon and Ansung Area

Jong-Sik Lee, Bok-Young Kim, Jin-Ho Kim, Seung-Gil Hong (National Institute of Agricultural Science and Technology, RDA, Suwon 441-707, Korea)

ABSTRACT : To investigate the chemical properties of rainwater in the southern part of Gyeonggi Province, the rainwater was collected in Suwon and Ansung for six months from May to October in 1998, and analyzed its chemical composition.

The ion balance and electric conductivity balance showed confidence to chemical analyses of rainwater. The most frequent pH range of rainwater was pH 5.0~5.6 both in Suwon and Ansung area with distribution ratio of 37.9% and 35.3%, respectively. Among the 1mm fraction for initial 5mm of rainfall, ion concentration of initial rainwater (less than 1mm of rainfall) was higher than those of the later terms. The major ions in rainwater were NH_4^+ , Ca^{2+} and Na^+ for cations, and SO_4^{2-} and NO_3^- for anions. Monthly variation of pH of rainwater showed low level of 4.2 to 4.5 in Suwon and 4.6 to 4.7 in Ansung in August and September, respectively. The $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ ratio of rainwater in Suwon and Ansung area were 2.2 and 2.9 which means non-sea salt SO_4^{2-} contributed to acidity of rainwater more in Ansung than Suwon area.

Key words : Rainwater, Precipitation, Acidity, Chemical composition, Non-sea salt SO_4

서론

산성비는 환경오염의 직접적인 결과로서 그 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.¹⁾ 자연 및 생활환경에 심각한 악영향을 초래하는 산성비란 pH 5.6 이하의 강우를 일컫는 것으로 이 기준은 비오염지 대기중 이산화탄소가 대기중 수증기와 평형을 이룰 때 생성되는 1.56×10^{-5} M의 탄산으로 부터 생기는 수소이온 농도가 2.24×10^{-6} M이고 이것을 pH로 환산한 것이다.²⁾ 이러한 산성비는 대기오염물질의 장거리 이동으로 오염물질 배출지역과 그 영향을 받는 지역이 서로 다르기 때문에 오존층 파괴, 온실효과, 열대우림 파괴 등과 함께 국제적 차원의 환경문제로 대두되었고, 현재 각국은 산성비 피해에 대하여 공동으로 대처하고 있다.

산성비로 인한 작물의 주된 피해로는 상피조직 피해로 인한 대기오염 물질 및 한발에 대한 내성감소, 잎으로부터의 양분용탈, 광합성 및 호흡 등 대사작용 교란, 작물의 방어조직 피해에 따른 내병성, 내충성 감소 그리고 토양중 독성물질 용해로 뿌리 및 기타 조직의 독성피해 등이 있다. 우리나라의 산성비 관련 연구는 '70년대 말 서울과 울산지역 강수의 pH를 조사한 이후 환경부에서 전국적인 모니터링을 실시하고 있으며 강수의 화학적 특성^{3,4,5)}, 각 성분간의 통계적 해석⁶⁾, 원인물질 구명⁷⁾, 산성비 모델 개발⁸⁾, 산성비 발원지 추적⁹⁾ 및 농작물 피해에 관한 연구^{10,11)} 등 연구 범위가 넓어지고 있다.

본 연구는 경기 남부지역 빗물의 화학적 특성을 알아보기 위하여 1998년 5월부터 10월까지 6개월 동안 수원과 안성지역에 내린 빗물을 채취하여 빗물중 주요 수용성 이온들의 농도와 각 이온들의 조성비를 조사하였으며, 양이온과 음이온간의 이온균형과 전기전도도 수치를 평가하여 화학분석 결과에 대한 신뢰성을 검토하였다.

재료 및 방법

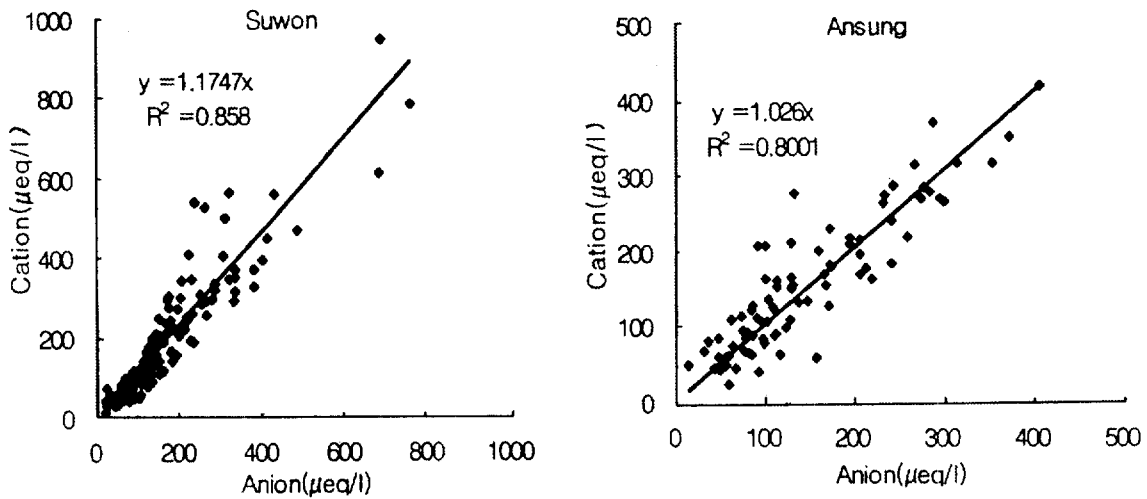


Fig. 1. Ion balance of precipitation in Suwon and Ansung area.

본 조사는 비 재배 기간인 5월 부터 10월 사이의 빗물을 강우자동채취기(AQUA Control Co.)를 이용하여 매회 초기 5mm의 빗물을 강우량 1mm 단위로 분리 채수하였다. 강우채취기의 작동원리는 강우가 시작되어 빗물이 감지판(rain sensor)에 떨어지면 뚜껑이 자동으로 열려서 빗물을 받게 되는 wet sampling 방식을 사용하였으며, 빗물의 화학성분은 수질오염공정시험법¹²⁾과 Standard Method¹³⁾에 준하여 분석하였다. pH와 EC는 각각 Orion사의 EA 940 Ion Analyzer와 Model 162 Conductivity Meter를 사용하여 측정하였으며, NH₄⁺는 차아염소산 이온의 공존하에서 페놀과 반응하여 생성되는 청색의 Indophenol을 640nm에서 측정하는 Indophenol 법, SO₄²⁻는 BaCl₂에 의한 비탁법, NO₃⁻는 1N-HCl로 hydroxide와 carbonate를 은폐시키고 흡광도를 측정하는 자외선 흡광광도법, Cl⁻은 차오시안산 제2수은법을 사용하였다.

결과 및 고찰

그림 1은 본 연구에서 수행된 빗물의 화학성분 분석결과에 대한 신뢰성을 검토를 위하여 각 시료에 대한 이온균형(ion balance)을 조사한 것으로 수용성 이온성분중 총양이온(Σ+)과 총음이온(Σ-)의 당량농도를 직선 좌표에 나타내었다. 수원지역의 경우에는 양이온이 음이온에 비해 상대적으로 함량이 높았으나 대부분 양이온과 음이온의 분포가 일정한 비율을 유지하였으며, 안성의 경우는 총양이온과 총음이온의 비가 1.03으로 조사된 수용성 이온성분들이 안성지역 빗물중에 존재하는 주요 이온들임을 확인할 수 있었다.

전기전도도는 용액중 함유된 이온의 총량을 표시하는 것으로 측정된 이온농도를 근거로 계산된 이론치(EC_{the})와 실측치(EC_{obs})가 같다면 빗물중에 존재하는 주요 이온들이

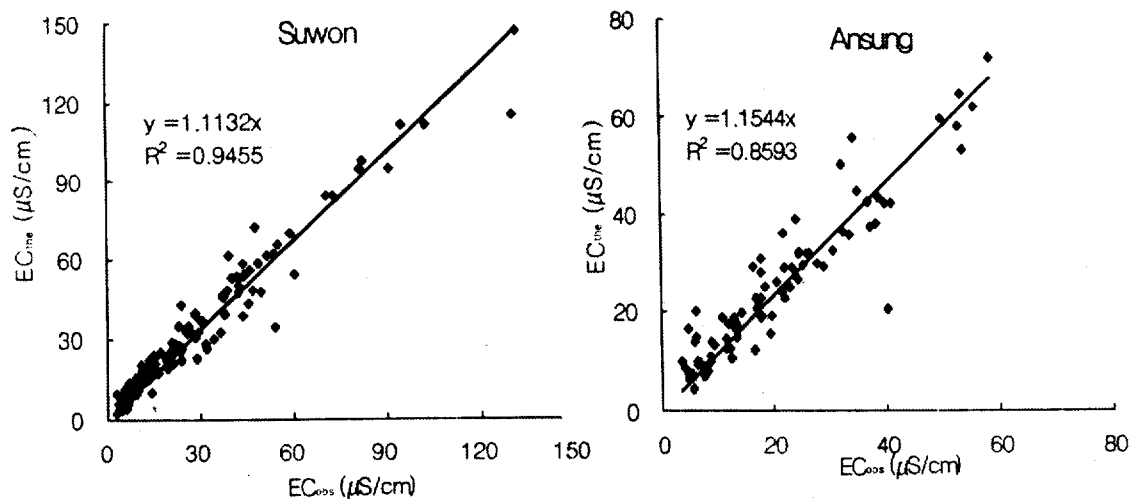


Fig. 2. The linear regression between EC_{obs} and EC_{the} in the rainwater.

(EC_{obs} is the EC value measured by electric conductivity meter and EC_{the} is the value calculated theoretically from the ion components in the rainwater.)

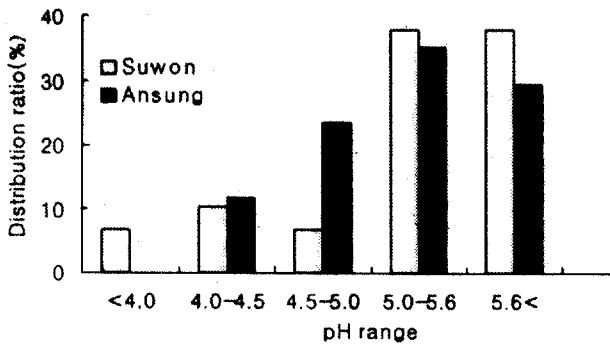


Fig. 3. Distribution rate of rain with pH of rainwater in Suwon and Ansung area.

모두 검출되었다고 볼 수 있으므로 이온균형과 함께 분석 결과의 신뢰성 검토에 사용된다. 전기전도도의 이론치는 原宏¹⁴⁾이 사용한 다음 식으로부터 산출하였다.

$$EC_{the} = \{349.81[H^+] + 73.55[NH_4^+] + 59.50[Ca^{2+}] + 73.50[K^+] + 53.05[Mg^{2+}] + 50.10[Na^+] + 71.46[NO_3^-] + 80.02[SO_4^{2-}] + 76.35[Cl^-]\} \times 10^{-3}$$

위 추정식에서 전기전도도의 단위는 $\mu S/cm$ 이고 []는 각 이온 농도($\mu eq/l$)이다. 각 빗물시료의 EC_{the} 와 EC_{obs} 의 관계로 전기전도도 수치(electric conductivity balance)를 나타낸 그림 2의 결과를 볼 때, 두 지역 모두 EC_{the} 에 비해 EC_{obs} 가 약간 낮게 측정되었으나 대체적으로 높은 상관으로 큰 차이가 없었다.

이온균형과 전기전도도 수치를 이용하여 시료 분석결과와 신뢰성을 검토한 결과, 비교적 이온함량이 높았던 경우 초기의 시료를 제외하고는 높은 상관으로 신뢰성을 갖는 것으로 판단되어 본 연구에서 조사된 수용성 이온들이 수원과 안성 지역 빗물중에 존재하는 주요 이온들임을 확인할 수 있었다.

조사기간중 수원과 안성지역에 내린 빗물의 pH 분포는 그림 3에 나타낸 바와 같이 pH 5.6 이하의 비가 각각 62.0

및 70.6% 이었고 두 지역 모두 pH 5.0~5.6 범위가 전체 조사된 빗물중 각각 37.9, 35.3%를 차지하여 가장 많은 분포를 보였다. 본 조사의 결과는 pH 4.5~5.0의 범위가 54%로 가장 높았던 익산지역 빗물의 pH 분포¹⁵⁾보다 높은 수준으로 나타나 지역적인 차이를 보였다. 산성비가 작물에 미치는 영향에 관한 연구로 pH 4.0의 경우에는 콩의 수량저하는 나타나지 않았다는 Kobayashi 등¹⁶⁾의 보고와 작물의 생육저해 및 가시적 피해한계가 pH 4.0~3.2라는 Johnston 등¹⁷⁾의 보고가 있는데 본 조사기간중 빗물의 평균pH는 수원 4.8, 안성 4.9로 산성비로 인한 농작물의 수량저하는 없을 것으로 생각된다.

빗물의 화학적 조성을 보기 위하여 전체 이온함량에 대한 각이온의 구성비율 구하여 그림 4에 나타내었다. 빗물의 이온 조성은 두 지역 모두 전체 양이온의 약 80%가 NH_4^+ , Ca^{2+} 및 Na^+ 로 구성되었으며, 음이온은 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 가 약 85%를 차지하였다. 각 이온들의 구성비는 수원은 $NH_4^+ > Ca^{2+} > Na^+ > H^+ > K^+ > Mg^{2+}$ 의 순으로 익산지역 빗물 조성¹⁵⁾과 같았으나 안성지역의 빗물은 Na^+ 함량이 Ca^{2+} 에 비해 높게 나타났다. 음이온은 두 지역 모두 $SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^-$ 의 순이었다.

1998년도 조사기간중 수원과 안성지역에 내린 빗물의 월별 화학성분 조성변화를 표 1에 나타내었다. 월별 pH 변화를 보면 8월과 9월에 빗물의 산성도가 수원지역은 4.5와 4.2 그리고 안성지역은 4.6과 4.7로 가장 높았으며, 조사기간 평균 pH는 수원과 안성지역이 각각 4.8 및 4.9를 나타냈는데 이는 '95년 익산지역 빗물의 pH 5.2¹⁵⁾보다는 낮으나 '91년부터 '95년까지 서울지역 강우의 평균 pH 4.7¹⁸⁾과 작물의 생육저해 및 가시적 피해한계인 pH 4.0~3.2¹⁷⁾보다는 높은 수준이다.

측정된 빗물의 pH는 대기중에 존재하는 염기들에 의해 중화된 후의 수소이온 농도이므로 측정된 H^+ 에 NH_4^+ 와 Ca^{2+} 농도를 합한 것이 실제산성도에 가깝다고 보고²⁰⁾된 바 있으나 우리나라 빗물의 특성 중 하나는 높은 SO_4^{2-} 함량에 비해 산성도가 낮게 나타나는 것으로 그 원인은 대기중에

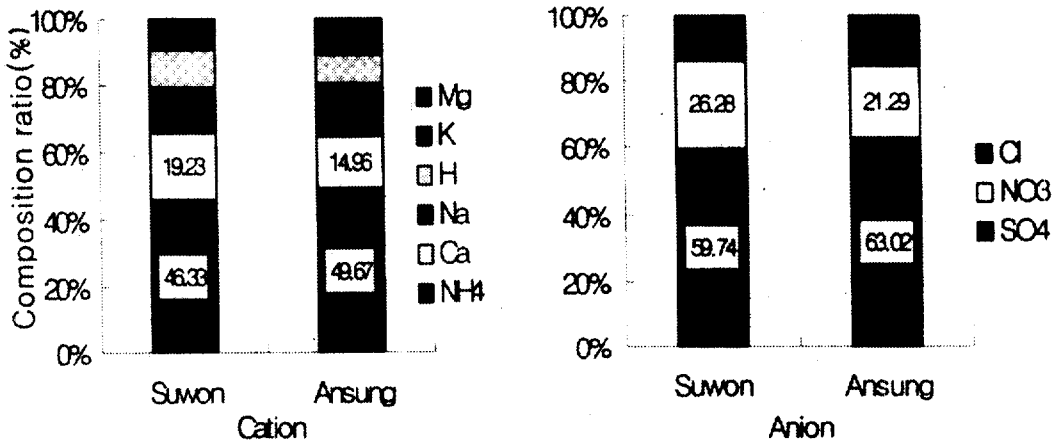


Fig. 4. Ion composition ratio of rainwater in Suwon and Ansung area.

Tab. 1. Monthly variation of ion concentrations of rainwater in Suwon and Ansong area in 1998

(Suwon)													
Month	pH	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	SO ₄	NO ₃	Cl	Σ-	NH ₄	Ca	Mg	Na	K	H	Σ+
			----- $\mu\text{eq}/\text{l}$ -----										
May	5.8	20	81.8	39.5	9.6	130.9	51.1	66.4	35.6	21.0	8.3	1.5	183.9
Jun.	5.7	22	119.4	44.4	21.6	185.4	79.1	69.0	13.6	21.8	7.5	2.0	193.0
Jul.	5.4	19	86.2	37.0	24.6	147.8	84.9	34.0	6.7	23.6	8.0	3.8	161.0
Aug.	4.5	24	64.8	36.7	30.5	132.0	58.2	28.0	10.7	28.2	8.0	34.3	167.4
Sep.	4.2	42	131.6	62.8	20.1	214.5	85.2	44.0	8.4	21.4	7.7	62.6	229.3
Oct.	5.6	30	108.1	37.3	35.5	180.9	78.7	89.5	15.5	36.6	4.1	2.4	226.8
(Ansong)													
Month	pH	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	SO ₄	NO ₃	Cl	Σ-	NH ₄	Ca	Mg	Na	K	H	Σ+
			----- $\mu\text{eq}/\text{l}$ -----										
May	5.1	20	65.7	26.0	6.8	98.5	61.9	30.2	20.3	21.1	9.5	7.3	150.3
Jun.	5.1	17	113.4	32.4	20.3	166.1	68.7	38.9	10.4	25.6	10.8	8.6	163.0
Jul.	5.1	21	87.8	36.4	26.9	151.1	91.2	17.7	7.6	14.9	7.4	8.4	147.2
Aug.	4.6	23	60.2	29.5	36.8	126.5	58.1	19.0	11.4	38.3	9.6	26.9	163.3
Sep.	4.7	26	114.4	27.3	20.3	162.0	77.8	27.8	7.4	23.3	14.6	20.7	171.6
Oct.	5.1	11	64.4	21.2	9.0	94.6	35.4	12.1	3.9	16.3	7.0	7.5	82.2

다량 함유되어 있는 NH₄⁺ 및 Ca²⁺와 같은 염기가 SO₄²⁻ 등 산성물질들과 결합하여 염을 형성하기 때문으로 생각되며, 이러한 것은 중국 북부의 빗물 특성²⁰⁾과 유사한 것이다.

조사기간중 수원과 안성지역에 내린 빗물의 화학적 조성을 강우량 1mm 단위로 나타낸 표 2의 결과를 보면, 초기빗물(1mm 이하)의 각 이온 농도가 이후 빗물에 비해 높았다. 이는 강우에 의한 대기오염 물질 정화효과가 우리나라의 경우 강수시 흡수와 흡착에 의한 효과(Washout effect)가 70%로 구름내에서의 세정작용(Rainout effect) 30%보다 크다는 보고²¹⁾와 같이 대기중 부유분진들이 강수시 초기 빗물에 의해 씻겨 내려오기 때문으로 생각된다. 또한 빗물중에 함유된 이온의 총량을 표시하는 EC도 수원과 안성에서 각각 1mm 이하의 초기 빗물에서 50과 26 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 를 보인 이후 점차 낮아지는 경향이였다. 지역별로는 수원지역 빗물의 경우에는 초기 1mm 이내의 빗물이 이후의 빗물과 비교해 EC차가 커 초기 빗물에 의한 washout effect가 컸음을 보인 반면 안성지역 빗물에서는 그 차이가 크지 않아 수원지역에 비해 대기중에 가스나 분진상태로 존재하는 이온량이 상대적으로 적음을 추측할 수 있었다.

인위적인 발생원에서 배출된 nss-SO₄²⁻(non-sea salt sulfate)

는 sulfate 농도중 해염에서 기인된 부분을 제외한 농도로 $nss\text{-SO}_4^{2-} = [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{Na}^+] \times 0.121$ 로 계산된다. Na⁺는 해염 이외의 인위적인 발생원이 없고 해염입자의 조성이 해수의 조성과 일치한다는 가정하에 지표성분으로 사용하였으며,⁵⁾ 0.121은 해수의 [Na⁺]/[SO₄²⁻]의 당량비이다. 수원과 안성지역 빗물중에 함유된 sulfate 함량중 nss-SO₄²⁻ 함량은 두 지역 모두 97%로 대부분이 인위적인 발생원에서 기인된 것으로 나타났다. 또한 음이온의 80% 이상을 차지하여 빗물의 산성도에 큰 영향을 주는 nss-SO₄²⁻와 NO₃⁻비는 평균 수원지역 2.2, 안성지역 2.9로 nss-SO₄²⁻가 NO₃⁻에 비해 각각 2.4와 2.9배 더 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 지역간에는 안성지역이 수원지역 보다 그 비율이 높았는데 이는 안성지역의 강우 채취지점이 차량통행이 비교적 적은 도시 외곽지역이었기 때문으로 판단된다. 또한 안성지역에서 nss-SO₄²⁻/NO₃⁻비가 강우량별로 차이가 없었던 반면, 수원지역에서는 초기빗물에서 그 비가 1.9로 낮게 나타났는데 이는 NO₃⁻ 농도가 후기빗물(1mm 이상)에 비해 크기 때문이다. 이러한 결과도 앞에서 언급한 바와 같이 수원지역이 안성지역에 비해 대기중에 가스상으로 존재하는 NO₃⁻량이 많기 때문으로 생각된다.

Tab. 2. Chemical composition of rainwater in Suwon and Ansong area with amount of rainfall in 1998

Rainfall (mm)	Suwon					Ansong				
	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	SO ₄	nss-SO ₄ ²⁻ ¹⁾	NO ₃	nss-SO ₄ ²⁻ /NO ₃	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	SO ₄	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃	nss-SO ₄ ²⁻ /NO ₃
			----- $\mu\text{eq}/\text{l}$ -----							
1 <	50	175.9	169.7	88.2	1.9	26	111.4	108.2	38.8	2.8
1~2	23	90.7	87.9	39.7	2.2	22	96.1	92.5	30.5	3.0
2~3	18	74.9	72.7	30.1	2.4	19	83.0	80.5	30.3	2.7
3~4	18	70.4	68.3	26.9	2.5	19	89.6	87.3	29.6	2.9
4~5	16	66.8	64.9	25.7	2.5	17	79.8	77.7	26.2	3.0
Mean	25	95.7	92.7	42.1	2.2	21	92.0	89.2	31.1	2.9

¹⁾ non-sea salt SO₄²⁻ = [SO₄²⁻] - [Na⁺] × 0.121

요 약

경기 남부지역 빗물의 화학적 특성을 알아보기 위하여 1998년 5월부터 10월까지 6개월 동안 수원과 안성지역에 내린 빗물을 채취하여 화학성분을 분석하였으며, 분석결과에 대한 신뢰성을 검토한 결과는 다음과 같다.

각 분석시료에 대한 양이온과 음이온의 균형과 전기전도도의 이론치와 실측치간의 관계를 조사한 결과, 고농도 시료를 제외하고는 분석의 신뢰성이 인정되었다. 조사기간중 빗물의 pH 분포는 수원과 안성지역 모두 pH 5.0~5.6 범위에서 각각 37.9%와 35.3%로 가장 많았으며, 강우량별 빗물의 이온함량과 pH 변화는 초기빗물(1mm 이하)이 그 이후의 빗물에 비해 높았다. 빗물의 조성은 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 가 음이온의 약 85% 그리고 양이온은 NH_4^+ , Ca^{2+} 및 Na^+ 가 약 80%를 차지하고 있다. 월별 빗물의 pH는 8월과 9월에 수원지역은 4.5와 4.2 그리고 안성지역은 4.6과 4.7로 그외 조사시기 보다 낮았고 조사지역 빗물중 비해염(非海鹽) sulfate는 두 지역 모두 총sulfate 함량의 약 97%이었다. 빗물의 $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 은 평균 수원지역 2.2와 안성지역 빗물 2.9로 비해염 SO_4^{2-} 에 의한 기여율은 안성지역이 수원지역 보다 높았다.

참 고 문 헌

- James W. S. Longhurst, 1990, World guide to environmental issues and organization-Acid deposition-, Longman Group p. 3~23.
- Gene E. Likens, Richard F. Wright, James N. Galloway and Thomas J. Butler, 1979, Acid rain, Scientific American 241(4) : 39~47.
- 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
- Shim, Shang-Gyoo, C. H. Kang, and Y. P. Kim (1994). Analysis of rainwater samples in Cheju, J. of Korean Air Pollution Research Association, 10(2) : 98~104
- Kang, Gong-Unn, B. W. Kang, and H. K. Kim (1992). A study on the comparison of chemical components in rainwater at coastal and metropolitan areas, J. of Korean Air Pollution Research Association, 8(3) : 191~197
- Lee, Min-Hee, 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
- Shin, Eung-Bai, 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
- Koo, Ja-Kong, 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
- Chung, Yong-Seung and T. K. Kim (1991), On the source of acid rain observed in the west coast of Korea, J. of Korean Air Pollution Research Association, 7(3) : 203~207.
- Lee, Jong-Sik, 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.
- Cha, Byeong-Jin (1996), Effect of simulated acid rain treatment on the germination rate and the Phytophthora rot of Capsicum annum, The Korean J. of Environmental Agriculture 15(2) : 207~216.
- Ministry of Environment (1991), Standard Methods for the Examination of Water
- APHA, AWWA, WEF, 1992, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (18th edition), p.4-87~4-88.
- 原宏, 1991, 酸性雨-第3講 酸性雨のデータおどうみか-, 日本大氣汚染學會誌, 26(3) : A51 ~ A59.
- Kang, Jong-Gook, H. K. Shim, J. S. Lee, J. G. Kim, J. K. Lee, and J. D. So (1995), Survey on the precipitation component in Iri area of Chonbuk Province. The Korean J. of Environmental Agriculture 14(1) : 15~22.
- Takuya, K., Yoshishisa K. and Keiichi N., 1992, The effects of simulated acid rain on the uptake of mineral elements in soybean plants, J. Agr. Met. 48(1) : 11~18.
- 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.
- Lee, Kyeong-Bo, J. G. Kang, J. G. Kim, G. S. Rhee, and J. D. So (1996), Yearly changes in the precipitation component and investigation on the source strength to acid rain in the Iksan area, The Korean J. of Environmental Agriculture 15(2) : 188~197.
- Kang, Gong-Unn, J. H. Lim, and H. K. Kim (1997), An analysis of long-term trends in precipitation acidity of Seoul, Korea, J. of Korean Air Pollution Research Association, 13(1) : 9~18.
- James N. Galloway, Zhao Dianwu, Xiong Jiling, and Gene E. Likens, 1987, Acid rain : China, United States, and a remote area. Science 236 : 1559~1562.
- Koo J. K. and D. J. Yoo, 1991, Air quality management using developed acid rain model. The 2nd IUAPPA Regional Conference on Air Pollution p. 117~124.