

## 태안지역 빗물의 화학적 특성

이종식 · 정이근 · 이규승<sup>1)</sup>  
농업과학기술원, <sup>1)</sup>충남대학교 농화학과

### Chemical Composition of Rainwater in Taean Area

Jong-Sik Lee, Yee-Keun Jung and <sup>1)</sup>Kyu-Seung Lee (National Institute of Agricultural Science and Technology, RDA, Suwon 441-707, Korea ; <sup>1)</sup>Department of Agricultural Chemistry, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea)

**ABSTRACT** : This study was carried out to investigate the chemical properties of rainwater in Taean area. The rainwater was collected 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. Distribution rates of pH of rainwater in Taean area were 43% and 38% in the range of pH 4.5~5.0 and 5.0~5.6, respectively. Among the 1mm fraction for initial 5mm of rainfall, ion concentration of initial rainwater (less than 1mm of rain) was higher than those of the later terms. The major ions in rainwater were  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{Ca}_2^+$  for cations, and  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  for anions. The pH value of rainwater showed the lowest level of 4.3 in August. The ratio of non-sea salt  $\text{SO}_4^{2-}$  to  $\text{NO}_3^-$  was 2.4.

**Key words** : Precipitation, Acidity, Chemical composition, Non-sea salt  $\text{SO}_4$ , Rainwater, Ion balance, Electric conductivity balance

### 서 론

대기중에 배출된 아황산가스와 질소산화물은 복잡한 광화학반응을 거쳐 산성물질이 형성되어<sup>1)</sup>, 지표상으로 직접 강하되기도 하지만 빗물의 산성도를 증가시켜 산성비로 강하하여 자연 및 생활환경에 심각한 악영향을 초래하게 된다. 산성비란 pH 5.6 이하의 강우를 일컫는 것으로 이 기준은 비오염지 대기중 이산화탄소가 25℃에서 대기중 수증기와 평형을 이룰 때  $1.56 \times 10^{-6} \text{M}$ 의 탄산을 형성하며, 이 탄산으로부터 생기는 수소이온 농도가  $2.24 \times 10^{-6} \text{M}$ 이고 이것을 pH로 환산한 것이다.<sup>2)</sup>

산성비란 용어는 1852년 영국의 R. A. Smith에 의해 처음 사용되었으나 스웨덴의 S. Odens가 빗물의 산성도와 황이 토양이나 호수의 산성화와 관계가 있음을 발표한 '60년대 말부터 '70년대 초에 이르러 관심을 가지게 되었다.<sup>3)</sup> 이러한 산성비는 대기오염물질의 장거리 이동으로 오염물질 배출지역과 그 영향을 받는 지역이 서로 다르기 때문에 국제적 차원의 환경문제로 대두되었고, 현재 각국은 산성비 피해에 대하여 공동으로 대처하고 있다.

우리나라의 산성비 관련 연구는 '70년대 말 서울과 울산 지역 강수의 pH를 조사한 이후 강수의 화학적 특성<sup>4,5)</sup>, 각 성분간의 통계적 해석<sup>6)</sup>, 원인물질 구명<sup>7)</sup>, 산성비 모델 개발<sup>8)</sup>, 산성비 발원지 추적<sup>10)</sup> 및 농작물 피해에 관한 연구<sup>11,12)</sup> 등 연구 범위가 넓어지고 있다.

본 연구는 우리나라 해안지역에서의 빗물 중 화학적 특성을 알아보기 위하여 서해안에 위치하고 있는 태안지역에서 1998년 영농기인 5월부터 10월까지 빗물을 채취하여 주요 수용성 이온들의 농도와 각 이온들의 조성비를 조사하였으며, 양이온과 음이온간의 이온균형과 전기 전도도 수치를 평가하여 분석결과에 대한 신뢰성을 검토하였다.

### 재료 및 방법

본 조사는 비 재배 기간인 5월 부터 10월 사이의 강우를 강우자동채취기를 이용하여 매회 초기 5mm의 강우를 강우량 1mm 단위로 분리 채수하였다. 강우채취기의 작동원리는 강우가 시작되어 빗물이 감지판(rain sensor)에 떨어지면 뚜껑이 자동으로 열려서 빗물을 받게 되는 wet sampling 방식

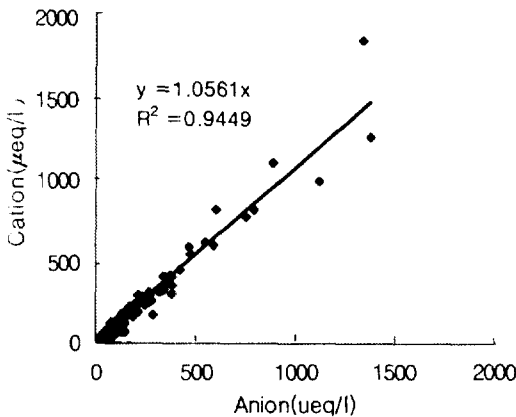


Fig. 1. Ion balance of precipitation in Taean.

을 사용하였으며, 빗물의 화학성분은 수질오염공정시험법<sup>13)</sup>과 Standard Method<sup>14)</sup>에 준하여 분석하였다. pH와 EC는 각각 Orion사의 EA 940 Ion Analyzer와 Model 162 Conductivity Meter를 사용하여 측정하였으며, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>는 차아염소산 이온의 공존하에서 페놀과 반응하여 생성되는 청색의 Indophenol을 640nm에서 측정하는 Indophenol법, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 BaCl<sub>2</sub>에 의한 비탁법, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 1N-HCl로 hydroxide와 carbonate를 은폐시키고 흡광도를 측정하는 자외선 흡광광도법, Cl<sup>-</sup>은 치오시안산 제2수은법을 사용하였다.

### 결과 및 고찰

빗물의 화학성분 분석에는 분석결과에 대한 신뢰성을 검토가 이루어져야 하는데 그림 1은 각 시료에 대한 이온균형(ion balance)를 조사한 것으로 수용성 이온성분중 총양이온(Σ+)과 총음이온(Σ-)의 당량농도를 직선 좌표에 나타내었다. 양이온이 음이온에 비해 상대적으로 함량이 높았으나 대부분 양이온과 음이온의 비가 일정하게 분포하는 것으로 나타났다. 그러나 고농도의 이온이 함유된 시료의 경우에는 저농도 시료에 비해 상대적으로 실선에서 벗어나는 것을 확인되었는데 이는 분석과정중 시료회석 등 실험 오차 때문인 것으로 추측된다.

그림 2는 시료의 전기전도도 수치(electric conductivity balance)를 나타낸 것으로 전기전도도의 실측치(EC<sub>obs</sub>)와 이론치(EC<sub>the</sub>)의 관계로 표시되며, 이온균형과 함께 분석결과의 신뢰성 검토에 사용된다. 전기전도도의 이론치는 原宏<sup>15)</sup>이 사용한 다음 식으로부터 산출하였다.

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

여기에서 전기전도도의 단위는 μS/cm이고 [ ]는 각 이

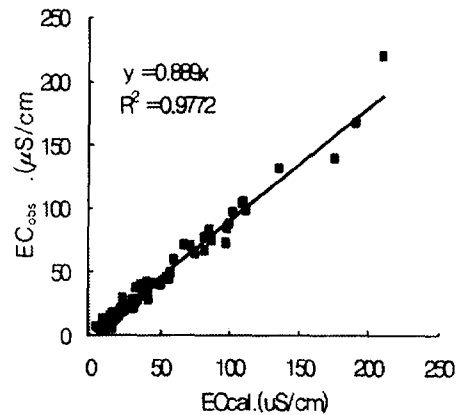


Fig. 2. The linear regression between EC<sub>obs</sub> and EC<sub>the</sub> in the rainwater. (EC<sub>obs</sub> is the EC value measured by electric conductivity meter and EC<sub>the</sub> is the value calculated from the ion components in the rainwater.)

온의 농도(μeq/l)이다. 이론치에 비해 실측치가 약간 낮게 측정되었으나 대체적으로 높은 상관으로 균형을 이루고 있다.

이온균형과 전기전도도 수치를 이용하여 시료 분석결과의 신뢰성을 검토한 결과, 비교적 신뢰성을 갖는 것으로 판단되어 본 연구에서 조사된 수용성 이온성분들이 태안지역 빗물중에 존재하는 주요 이온들임을 확인할 수 있었다.

태안지역에 내린 빗물의 pH 분포는 그림 3에 나타난 바와 같이 pH 4.5~5.0 범위가 전체 조사 강우중 42.9%를 차지하여 가장 많은 분포를 보였으며, pH 5.0~5.6의 약산성비가 38.1% 발생하였다. 본 조사의 결과는 pH 4.5~5.0의 범위가 54%로 가장 높았던 익산지역 빗물의 pH 분포<sup>16)</sup>와 같은 결과이나 pH 5.0~5.6 범위에서 가장 많은 발생빈도를 보인 안성지역의 강우 분포<sup>17)</sup>와는 다른 결과를 보여 지역의 차이를 보였다. pH 4.0~5.0 범위의 강우가 농업생태계에 미치는 영향으로는 토양중 Al의 가용량 증가<sup>17)</sup>와 작물의 광합성 저해<sup>18)</sup> 등이 알려져 있다.

본 조사 기간중 채수된 빗물시료의 강우량에 따른 수소이온 농도 분포를 강우량에 따라 나타낸 그림 4를 보면 초

Fig. 3. Distribution rate of rain with pH of rainwater in Taean area.

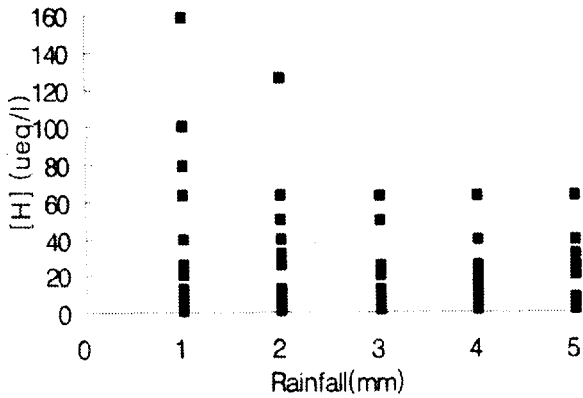


Fig. 4. Scattergram of H<sup>+</sup> versus rainfall amount.

기강우(1mm 이하)에서 넓은 폭의 값을 갖는 것으로 나타났지만 강우가 계속될 경우 일정한 범위의 값을 갖는 것으로 나타났다. 이것은 강우 초기에 낮은 pH에서 점차 높은 pH가 되는 것과 반대로 높은 pH에서 낮아지는 경우가 있는데 전자의 경우는 산성물질이 빗물 자체의 희석효과로 일정 pH까지 높아진 뒤 평형을 이루는 것이며, 후자는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 및 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 구름 속에서 응축핵으로 작용하여 빗방울을 형성한 후 지상으로 떨어지면서 대기중에 존재하는 알칼리성 물질들을 흡수, 흡착하여 중화되어 초기에 높은 pH를 보이거나 이러한 빗물의 흡수, 흡착효과(washout effect)가 끝남에 따라 점차 pH가 감소한 후 평형을 유지하는 것으로 생각된다.

빗물의 화학적 조성을 보기 위하여 전체 이온합량에 대한 각이온의 구성비를 구하여 그림 5에 나타내었다. 태안지역 빗물의 양이온 구성은 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > Na<sup>+</sup> > H<sup>+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup>의 순으로 익산지역 빗물 조성<sup>16)</sup>과 유사하였으며, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 Ca<sup>2+</sup> 두 이온이 전체 양이온의 60% 이상을 차지하였다. 음이온의 경우는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> 순이었으며, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 전체 음이온의 61%를 차지하였고 해안 지역임에도 불구하고 Cl<sup>-</sup>이 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>보다 적은 양이 존재하였다.

1998년도 조사기간중 태안지역에 내린 강우의 월별 화학 성분 조성변화를 표 1에 나타내었다. 월별 pH 변화를 보면 강우량이 많았던 8월에 빗물의 산성도가 4.3로 가장 높았으며, 조사기간 평균 pH 4.6을 나타냈는데 이는 작물의 생

Fig. 5. Ion composition ratio of rainwater in Taean area.

육저해 및 가시적 피해한계인 pH 4.0~3.2<sup>19)</sup>보다는 높은 수준이다.

측정된 빗물의 pH는 대기중에 존재하는 염기들에 의해 중화된 후의 수소이온 농도이므로 측정된 H<sup>+</sup>에 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 Ca<sup>2+</sup> 농도를 합한 것이 실제산성도에 가깝다고 보고<sup>20)</sup>된 바 있으나 우리나라 강우의 특성 중 하나는 높은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 함량에 비해 산성도가 낮게 나타나는 것으로 이는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 같은 염기가 대기중에 다량 함유되어 있기 때문으로 생각되며, 이러한 것은 중국 북부의 강우 특성<sup>20)</sup>과 유사한 것이다.

또한 월별 이온합량의 변화를 보면 10월에 Na와 Cl 농도가 크게 증가하였는데 이에 대해서는 강우시 풍향 등 기상요인을 검토해야 할 것이다.

조사기간중 태안지역에 내린 강우의 화학적 조성을 강우량 1mm 단위로 나타낸 표 2의 결과를 보면, 초기강우(1mm 이하)의 각 이온 농도가 이후 강우에 비해 높았다. 이는 우리나라의 경우 강우에 의한 대기오염 물질 정화효과가 강수시 흡수와 흡착에 의한 효과(Washout effect)가 70%로 구름내에서의 세정작용(Rainout effect) 30%보다 크다는 보고<sup>21)</sup>로 미루어 볼 때 대기중 부유분진들이 강우시 초기 빗물에 의해 씻겨 내려오기 때문으로 생각된다. 또한 빗물중에 함유된 이온의 총량을 표시하는 EC도 1mm의 빗물에서 71μS/cm를 보인 이후 점차 낮아지는 경향이였다.

인위적인 발생원에서 배출된 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(non sea salt sulfate)는 sulfate 농도중 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 계산된다. Na<sup>+</sup>는 해염 이외

Table. 1. Monthly variation of ion concentrations of rainwater in Taean area in 1998

Month	pH	EC (μS/cm)	Anion				Cation						
			SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	Cl	Σ-	NH <sub>4</sub>	Ca	Mg	Na	K	H	Σ+
μeq/l													
May	5.0	25	165.6	37.4	18.2	221.2	55.9	51.6	30.2	35.2	10.6	10.4	193.9
Jun.	4.8	31	175.7	46.9	16.2	238.8	114.0	45.0	9.6	25.5	4.8	14.5	213.4
Jul.	4.4	34	137.4	47.5	26.0	210.9	117.7	22.3	9.0	22.2	6.1	36.7	214.0
Aug.	4.3	37	104.2	61.4	31.0	196.6	92.2	20.8	8.0	34.3	9.7	50.8	215.8
Sep.	4.8	23	73.3	45.6	22.4	141.3	59.9	37.0	9.9	29.3	4.2	14.4	154.7
Oct.	4.9	68	184.8	118.7	131.3	434.8	124.3	194.3	46.3	126.3	13.7	12.8	517.7

Table 2. Chemical composition of rainwater in Taean area with amount of rainfall in 1998

Rainfall (mm)	EC ( $\mu S/cm$ )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> <sup>1</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
----- $\mu eq/l$ -----												
<1	71	291.2	280.3	113.9	71.0	190.4	124.6	42.1	90.0	17.6	33.0	2.5
1~2	35	126.5	122.2	57.8	33.7	92.4	42.9	14.4	35.3	8.2	32.1	2.1
2~3	27	106.0	102.8	44.1	26.3	79.5	37.2	12.3	26.6	5.1	24.1	2.3
3~4	20	84.3	81.8	29.1	19.3	53.9	19.4	7.3	21.3	4.5	21.5	2.8
4~5	17	78.4	76.5	26.6	15.7	53.9	16.4	5.4	15.1	3.7	20.5	2.9
Mean	34	137.3	132.7	54.3	33.2	94.0	48.1	16.3	37.7	7.8	26.2	2.4

<sup>1</sup>non-sea salt SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] - [Na<sup>+</sup>] × 0.121

의 인위적인 발생원이 없고 해염입자의 조성이 해수의 조성  
과 일치한다는 가정 하에 지표성분로 사용하였으며,<sup>6)</sup>  
0.121은 해수의 [Na<sup>+</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]의 당량비이다. 태안지역 빗물중  
에 함유된 sulfate 함량중 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 함량은 약 97%로 대부분  
이 인위적인 발생원에서 기인된 것이다. 또한 빗물의 산성  
도에 큰 영향을 주는 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>비는 평균 2.4로 nss-  
SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>에 비해 2.4배 더 큰 영향을 미치는 것으로 나  
타났다.

### 요 약

태안지역 빗물의 화학적 특성을 알아보기 위하여 '98년  
영농기(5월~10월) 동안 태안지역에 내린 빗물의 화학적  
성분조성과 분석결과의 신뢰성을 조사한 결과는 다음과  
같다.

각 분석시료에 대한 이온균형과 전기전도도 수치를 조사  
한 결과, 고농도 시료를 제외하고는 분석의 신뢰성이 인정  
되었다. 빗물의 pH별 분포는 pH 4.5~5.0 및 5.0~5.6 범위에  
서 각각 43%와 38%이었으며, 강우량별 빗물의 이온함량과  
pH 변화는 초기강우(1mm 이하)가 그 이후의 강우에 비해  
높았다. 빗물의 조성은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 음이온의 80% 이상  
그리고 양이온은 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 Ca<sup>2+</sup>가 60% 이상을 차지하고 있었  
다. 월별 빗물의 pH는 강우량이 많았던 8월에 4.3으로 가  
장 낮았고 조사지역 강우중 비해염 sulfate는 총sulfate 함량  
의 약 97%이었다. 빗물의 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>비는 평균 2.4로 비  
해염 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 강우 산성도에 대한 기여율이 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>보다 2.4배  
높았다.

### 참 고 문 헌

- Volker A. Mohnen, 1988, The challenge of acid rain, Scientific American 259(2) : 14~22.
- Gene E. Likens, Richard F. Wright, James N. Galloway and Thomas J. Butler, 1979, Acid rain, Scientific American 241(4) : 39~47.
- James W. S. Longhurst, 1990, World Guide to Environmental Issues and Organization-Acid Deposition. Longman Group, p. 3~23.
- 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.
17. 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.
18. 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.
19. 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.
20. 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.
21. 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.