

수원지역 영농기 강우의 강우량 가중평균 이온농도

이종식 · 김진호 · 정구복 · 엄기철

농업과학기술원 환경생태과

(2003년 1월 4일 접수; 2003년 2월 13일 수락)

Volume-Weighted Ion Concentration of Rainwater in Suwon Area During Farming Season

Jong-Sik Lee, Jin-Ho Kim, Goo-Bok Jung and Ki-Cheol Eom

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

(Received January 4, 2003; Accepted February 13, 2003)

ABSTRACT

This study was carried out to investigate the chemical properties of rainwater in the Suwon area. Rainwater was collected from April to October in 1999 and 2000, and its chemical composition was analyzed. The pH of rainwater in April was higher than that of the months after June. Occurrence frequency of rain above pH 5.6 was 45.1%, which showed the highest ratio from rainwater samples during the investigation periods. Those of pH 5.0~5.6 and 4.5~4.9 range were 31.4 and 19.6%, respectively. The major cations in rainwater were Ca^{2+} and NH_4^+ , and SO_4^{2-} made up more than 50% of total anion composition. Monthly variation of neutralization capacity of rainwater acidity by Ca^{2+} and NH_4^+ decreased during the rainy season. The ratio of non-sea salt sulfate to nitrate ($\text{nss-SO}_4^{2-} / \text{NO}_3^-$) was 2.1, which means anthropogenic SO_4^{2-} contributed to acidity of rainwater two times more than NO_3^- .

Key words : rainwater, acidity, chemical composition, nss- SO_4 (non-sea salt sulfate)

I. 서 론

대기 중에 배출된 이황산가스와 질소산화물은 복잡한 광화학 반응을 거쳐 산성물질을 형성하고(Volker, 1988) 이 물질들이 강우와 함께 강하하여 빗물의 산성도를 증가시킴으로써 토양의 산성화 및 건축물의 부식 등 자연 및 생활환경에 심각한 악영향을 초래하게 된다. 산성비로 인한 작물의 주된 피해로는 상피조직(上皮組織) 피해(Paoletti, 1998), 기공개폐 교란(Takemoto *et al.*, 1988), 광합성 및 호흡 등의 대사작용 교란(Momen *et al.*, 1999), 양분흡수 및 순환기관 피해(Wang *et al.*, 2000), 꽃가루 형성 저해 및 착과 저

해 등의 직접적인 피해와 상피조직 피해와 토양중 독성물질 용해에 따른 각종 외부 스트레스에 대한 내성 감소 및 독성피해 등의 간접적인 피해가 있다(Mengel *et al.*, 1990; Evans, 1982; Knittel and Pell, 1991; Schaedle *et al.*, 1989).

산성비에 대한 대책 수립을 위해서는 무엇보다 빗물의 화학적 조성을 평가하는 것이 중요하다. 우리나라는 1980년대 후반 이후 급속한 경제 성장과 함께 많은 양의 분진과 이황산가스를 배출하고 있는 중국의 영향을 받고 있다. 또한, 빗물 중 높은 SO_4^{2-} 및 NO_3^- 함량에 비해 대기중 알카리 성분들에 의해 빗물의 산성도가 크게 중화되는 특성을 지니고 있다. 이와

같이 유럽 및 북미 지역과는 다른 빗물 특성을 지닌 우리 나라의 경우에는 무엇보다도 지속적인 강우의 산성도와 성분의 변화에 관한 연구가 필요하다. 특히, 월별 강우량 변화가 큰 우리 나라는 강우량을 고려한 월별 강우의 산성도 및 이온 농도 변화 구명이 요구된다.

본 연구는 수원 지역의 영농기 중 강우 특성을 구명하기 위하여 1999년과 2000년 4월부터 10월까지의 빗물을 채취하여 화학성분을 분석하였으며, 강우량을 고려한 기중평균치로 각 성분의 월별 변화를 조사하였다. 또한 측정 pH와 이론식에 의해 구한 이론 pH 값의 차이를 비교하여 월별 산성도 중화력 변화를 살펴보았다.

II. 재료 및 방법

본 조사는 수원시 농업과학기술원 내에 설치된 강우 자동채취기를 이용하여 1999년 및 2000년도 각각 4월부터 10월 사이의 영농기에 채수된 51점의 강우 시료를 대상으로 실시하였다. 빗물 중 주요 이온 성분의 함량을 강우량 기중평균값으로 한 월별 변화와 함께 강우의 중화력을 평가하였다. 빗물 시료는 wet sampling 방식의 강우 자동채취기(AQUA Control Co., Japan)를 사용하여 매 강우마다 채취하였으며, 빗물의 화학 성분은 수질오염공정시험법과 Standard Method(APHA, 1992)에 준하여 분석하였다. pH와 EC는 각각 Orion사의 EA 940 ion analyzer와 Model 162 conductivity meter를 사용하여 측정하였다. NH_4^+ 는 차아염소산 이온의 공존하에서 페놀과 반응하여 생성되는 청색의 indophenol을 640 nm에서 측정하는 indophenol 법, 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

제 2수은법을 사용하여 비색 정량하였으며, 기타 양이온들은 ICP(GBC Integra XMP, Australia)를 이용하여 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

조사 기간 중 수원 지역에 내린 매회 강우의 강우량 기중 pH 분포는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 pH 5.6 이상이 전체 조사 강우 중 45.1%를 차지하여 가장 많은 분포를 보였다. 이 결과는 pH 5.6 이상의 강우가 전체 조사 강우의 37.9%로 가장 많은 분포를 보였던 1998년 결과(Lee *et al.*, 1999)와 비교할 때 그 분포 비율이 크게 높아졌는데 이는 본 연구의 조사기간이 4월부터 10월까지였던 반면, 1998년도(Lee *et al.*, 1999)에는 비교적 강우의 pH가 높은 4월이 제외된 5월부터 10월까지의 조사 결과이었던 때문으로 판단된다. 따라서 본 연구의 조사 강우 중 4월의 강우를 제외한 5월부터 10월까지 동일 기간을 대상으로 빗물 pH 분포를 보면 pH 5.6 이상의 강우분포가 40.0%로 1998년도와 유사한 비율을 차지하였다. 또한,

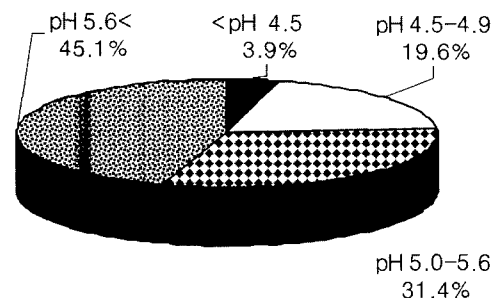


Fig. 1. Distribution rate of volume-weighted mean pH range of rainwater in Suwon area during farming season.

Table 1. Monthly variation of ion concentrations of rainwater in Suwon area

Month	pH	EC $\mu\text{S cm}^{-1}$	NH_4	Ca	Mg	K	Na	SO_4	NO_3	Cl	Rainfall(mm)	
											1999	2000
Apr.	6.1	70	114.9	344.8	35.0	12.2	91.4	230.1	82.7	71.7	73.6	13.5
May	5.6	24	98.7	82.2	5.03	8.6	24.6	94.0	39.4	22.8	120.6	43.4
Jun.	5.2	19	108.2	26.9	4.3	7.7	29.3	105.6	45.4	19.5	76.7	118.0
Jul.	5.2	15	56.2	7.9	2.7	12.1	94.8	77.4	29.9	13.6	204.9	372.5
Aug.	5.0	8	20.0	7.1	1.6	3.9	63.9	48.2	17.8	15.0	471.9	424.9
Sep.	5.2	6	8.2	3.6	2.1	4.4	28.2	25.5	9.7	9.2	392.9	205.4
Oct.	5.3	29	79.9	66.4	13.6	6.6	36.2	107.6	81.2	24.6	91.7	3.1
Ave.	5.3	24	69.4	77.0	10.6	7.9	52.6	98.3	43.7	25.2	-	-

pH 5.0~5.6 및 4.5~4.9의 강우가 각각 31.4과 19.6% 발생하였으며, 본 조사 기간동안 작물의 생육저해 및 가시적 피해한계인 pH 4.0~3.2 범위(Johnston et al., 1982)의 강우는 측정되지 않았다.

Table 1은 수원 지역 빗물의 월별 화학성분 조성변화를 나타낸 것으로 월별 pH는 강우량 가중 평균치이다. 월별 강우 pH는 6월에서 10월 사이에 5.0~5.3로 4월의 6.1에 비해 산성도가 10배 가량 높아 계절적 차이를 보였는데 이는 편서풍의 영향을 많이 받은 4월에 중국으로부터 강우와 함께 이동되어 온 알카리성 물질의 양이 증가하여 빗물의 산성도를 중화되었기 때문으로 판단된다. 조사 기간 중 강우량 가중 평균 pH는 5.3을 나타냈는데 이는 2000년도 영농기 동안의 태안 지역 평균 강우 pH 4.8(Lee et al., 2001) 보다 높으며, 작물의 생육저해 및 가시적 피해한계인 pH 4.0~3.2 범위(Johnston et al., 1982) 보다 산성도가 낮아 작물에 직접적인 피해는 우려되지 않는다. Fig. 1에 나타난 빗물의 pH 분포가 5.6 이상이 전체 강우의 45.1%로 가장 많았던 결과에 비해 평균 pH가 낮은 이유는 본 조사가 강우량을 고려한 기중평균치(volume weighted mean)를 나타내었기 때문이다. 즉 빗물의 pH가 낮았던 장마기의 강우량보다 6월 이전의 강우량이 강우 횟수에 비해 상대적으로 적어 전체 강우의 평균 pH가 강우별 pH 분포 빈도에 비해 낮게 나타났다. 빗물중에 함유된 이온의 총량을 표시하는 EC 농도도 4월이 조사기간 평균치 $24 \mu\text{Scm}^{-1}$ 보다 높은 $70 \mu\text{Scm}^{-1}$ 을 나타내어 계절적 특성을 보였다.

빗물의 화학적 조성을 보기 위하여 전체 이온함량에 대한 각 이온의 구성비를 구하여 Fig. 2에 나타내었다. 수원지역 빗물의 양이온 구성은 $\text{Ca}^{2+} \geq \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{H}^+$ 의 순으로 Ca^{2+} 와 NH_4^+ 두 이온이 전체 양이온의 65% 이상을 차지하였다. 본 결과는 1998년도 수원지역의 빗물 성분 조성(Lee et al., 1999)에 비해 NH_4^+ 가 차지하는 비율이 감소한 반면, Ca^{2+} 의 비율이 증가하였다. 음이온의 경우는 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 순이었으며, SO_4^{2-} 가 전체 음이온의 59% 정도를 차지하였고 해안 지역인 태안의 빗물 성분 구성(Lee et al, 2001)에 비해 Cl^- 의 비율이 적게 존재하였다.

측정된 강우의 pH는 대기중에 존재하는 알카리성 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.

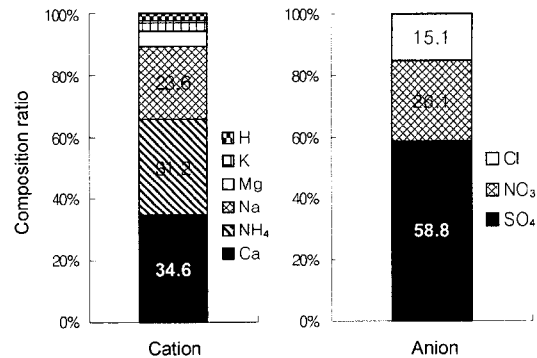


Fig. 2. Ion composition ratio of rainwater in Suwon area during farming season.

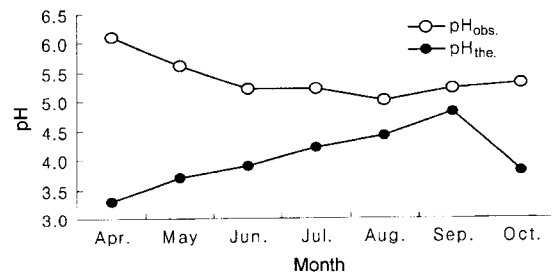


Fig. 3. Monthly change of rainwater pH in Suwon area.

우리 나라 빗물의 특성 중 하나는 높은 SO_4^{2-} 함량에 비해 산성도가 낮게 나타나는 것으로 이는 강우의 산성도를 중화시킬 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 Ca^{2+} , NH_4^+ 및 측정 pH 값으로부터 환산한 H^+ 당량 농도를 더해 이의 역수를 대수값으로 구해진 이론 pH 값의 변화를 나타낸 Fig. 3을 보면 측정치($\text{pH}_{\text{obs.}}$)는 4월 이후 점차 낮아진 반면, 이론치($\text{pH}_{\text{the.}}$)는 4월 이후 9월까지 증가하여 Table 1에서 보듯이 강우량이 많은 8월과 9월에 대기중의 알카리성 물질들에 의한 중화력이 다른 기간에 비해 낮았음을 보였다.

Table 2는 조사 기간중 월별 강우의 비해염 sulfate 함량과 $\text{nss-SO}_4/\text{NO}_3$ 비 변화를 나타낸 것으로 인위적인 발생원에서 배출된 nss-SO_4^{2-} (non-sea salt sulfate)는 sulfate 농도중 해염에서 기인된 부분을 제외한 농도로 $\text{nss-SO}_4^{2-} = [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{Na}^+] \times 0.121$ 로 계산된다. Na^+ 는 해염 이외의 인위적인 발생원이 없고 해염입자의 조성이 해수의 조성과의 일치한다는 가정하에 지표물

Table 2. Monthly variation of nss-SO₄²⁻/NO₃⁻ ratio of rainwater in Suwon area

Division	Apr.	May	Jun.	Jul.	Aug.	Sep.	Oct.	Ave.
SO ₄ ($\mu\text{eq L}^{-1}$)	230.1	94.0	105.6	77.4	48.2	25.5	107.6	98.3
nss-SO ₄ ^b ($\mu\text{eq L}^{-1}$)	219.1	91.1	102.1	66.0	40.5	22.1	103.2	92.0
NO ₃ ($\mu\text{eq L}^{-1}$)	82.7	39.4	45.4	29.9	17.8	9.7	81.2	43.7
nss-SO ₄ /NO ₃	2.7	2.3	2.3	2.2	2.3	2.3	1.3	2.1

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

질로 사용하였다(Christian, 1963). 0.121은 해수의 [Na⁺]/[SO₄²⁻]의 당량비이다. 수원지역 빗물 중에 용존하는 sulfate 중 nss-SO₄²⁻ 함량은 약 94%로 대부분이 인위적인 발생원에서 기인된 것이다. 또한 빗물의 산성도에 큰 영향을 주는 nss-SO₄²⁻와 NO₃⁻ 두 음이온의 비는 평균 2.1로 nss-SO₄²⁻가 NO₃⁻에 비해 2배 정도 더 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.

IV. 요 약

수원 지역의 영농기간중 강우의 화학적 특성을 알아보기 위하여 1999년 및 2000년 2년간 4월부터 10월까지 각각 7개월 동안 수원지역에 내린 빗물의 화학적 성분조성과 강우량을 고려한 가중평균(volume-weighted mean) 이온농도 변화를 조사한 결과는 다음과 같다.

조사 기간중 강우 pH는 편서풍의 영향을 받는 기간인 4월이 6월 이후의 강우에 비해 높게 나타나 계절적 특성을 보였다. 강우시료에 대한 pH별 강우 분포는 pH 5.6 이상이 45.1%로 가장 많았으며, pH 5.6~5.0 및 4.5~4.9 범위의 강우가 각각 31.4%와 19.6%를 차지하였다. 빗물의 조성은 SO₄가 음이온의 50% 이상을 차지하였고 전체 양이온 함량의 약 65%가 NH₄⁺와 Ca²⁺로 구성되어 있다. 월별 빗물 pH는 측정치(pH_{obs.})는 6월에서 9월 사이에 낮은 반면, 이론치(pH_{the.})는 같은 기간에 증가하여 대기중의 알카리성 물질들에 의한 중화력이 다른 기간에 비해 낮았다. 또한, 강우중 비해염 sulfate는 총 sulfate 함량의 약 93.6%이었다. 강우의 산성도 기여율(nss-SO₄²⁻/NO₃⁻)은 평균 2.1로 비해염 SO₄²⁻에 의한 기여율이 NO₃⁻보다 약 2배 가량 높았다.

인용문헌

APHA, AWWA, WEF 1995: *Standard methods for the*

- examination of water and wastewater*, 4-36~90.
- Christian, E. J., 1963: *Air chemistry and radioactivity*. Academic Press, 327-330.
- Evans, L. S., 1982: Biological effects of acidity in precipitation on vegetation: A review. *Environmental and Experimental Botany*, **22**(2), 155-169.
- 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.
- Johnston J. W., Jr. Shriner D. S., 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.
- Knittel R. and E. J. Pell, 1991: Effects of simulated acidic rain on upper leaf surface of *Zea mays* foliage. *Can. J. Bot.*, **69**, 2637-2642.
- 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 J. of Environmental Agriculture*, **20**(4), 284-288.
- Lee, J. S., B. Y. Kim, J. H. Kim, and S. G. Hong, 1999: Chemical composition of rainwater in Suwon and Ansong area. *Korean J. of Environmental Agriculture*, **18**(2), 169-173.
- Mengel, K., Breininger, M. Th., and H. J. Lutz, 1990: Effect of simulated acidic fog on carbohydrate leaching, CO₂ assimilation and development of damage symptoms in young Spruce Trees(*Picea abies* L. Karst). *Environmental and Experimental Botany*, **30**(2), 165-173.
- Momen, B., P. D. Anderson, and J. A. Helms, 1999: Temperature dependency of acid-rain effect on photosynthesis of *Pinus ponderosa*. *Forest Ecology and Management*, **113**, 223-230.
- Paoletti, E. 1998: UV-B and acid rain effects on beech (*Fagus sylvatica* L.) and holm oak(*Quercus ilex* L.) leaves. *Chemosphere*, **36**(4-5), 835-840.
- Schaedle, M., F. C. Thornton, D. J. Raynal, and H. B. Tepper, 1989: Response of tree seedlings to aluminum. *Tree Physiol.*, **5**, 337-356.
- Takemoto, B. K., A. Bytnerowicz, and D. M. Olszyk, 1988: Depression of photosynthesis, growth, and yield in field-grown green pepper(*Capsicum annuum* L.) exposed to acidic fog and ambient ozone. *Plant Physiol.*, **88**, 477-482.

Volker, A. M. 1988: The challenge of acid rain. *Scientific American*, **259**(2), 14-22.
Wang, H. F., N. Takematsu, and S. Ambe, 2000: Effects of

soil acidity on the uptake of trace elements in soybean and tomato plants. *Applied Radiation and Isotopes*, **52**, 803-811.