

## 수원지역 빗물의 중금속 함량 평가

정구복\* · 이종식 · 김원일 · 김진호 · 윤순강<sup>1)</sup>

농업과학기술원 환경생태과, <sup>1)</sup>농촌진흥청 연구개발국 연구관리과  
(2007년 4월 20일 접수, 2007년 6월 20일 수리)

### Wet Deposition of Heavy metals in Suwon Area

Goo-Bok Jung\*, Jong-Sik Lee, Won-Il Kim, Jin-Ho Kim, and Sun-Gang Yun<sup>1)</sup> (Environmental and Ecology Division, National Institute of Agricultural Science and Technology, RDA, Suwon 441-707, Korea, <sup>1)</sup>Research Management Division, Research Development Bureau, RDA, Suwon 441-707, Korea)

**ABSTRACT:** This experiment was conducted to investigate the distribution and burden characteristics of heavy metals in the rainwater sampled at Suwon area, in the middle part of Korea, from April 2002 to October 2003. The relationship between concentration of heavy metal and other chemical properties in the rainwater was also evaluated. Chemical properties in the rainwater were various differences with raining periods and years. It appeared that a weighted average pH of rainwater was ranged from 4.7 to 5.5. Heavy metal concentrations in the rainwater were ranked as Zn>Pb>Cu>Ni>Cr>As>Cd. As compared with heavy metal concentrations of rainwater in 2002, Cd, Cu and As were higher than other elements in 2003. There were positive correlation between major ionic components, such as Ca, Mg, and K, and heavy metal concentrations of rainwater, and As, Cd, Cu, Zn and Ni were relatively higher relationship than Pb and Cr in respective to correlation coefficient. For heavy metal distribution of rainwater, the order of average enrichment factors was Cd>Pb>AS>Cu>Zn>Ni>Cr, and these were relatively higher than the natural components such as Fe, Mg and Ca. The monthly enrichment factors were relatively high in the spring (from April to May) at Suwon. The monthly amount of heavy metal precipitation was high in the rainy season from June to August because of great influence of rainfall.

**Key Words:** rainwater, heavy metal, enrichment factor, flux

## 서 론

최근 공업화로 인하여 환경오염에 대한 인식이 높아지면 서 각 국가에서는 대기침적 중 인위적인 요인 기인되는 중금속 등 미량성분 증가패턴이 산성비와 더불어 중요한 문제로 받아들여지고 있다. 대기 중 오염물질은 공기 중에서 부유하면서 직접적인 피해를 주기도 하지만 강우 등에 의하여 낙하되면서 씻겨 내림으로 강우 내 중금속 등 유해한 미량성분이 증가한다<sup>1-4)</sup>.

대기 중의 중금속 농도는 강우, 눈 및 건식침적 등을 통하

여 토양 및 수계에 유입·축적될 수 있으며<sup>5)</sup>, 이렇게 부하된 중금속은 장기간에 걸쳐 생물체 독성 및 축적을 야기시켜 환경생태계를 교란시킬 수 있다. 대기의 중금속의 부하원인은 크게 자연적 부하와 인위적 부하로 나눌 수 있다<sup>4,6-8)</sup>. 자연적 부하는 주로 토양입자와 바다에서 유래되는 것을 의미하며, 인위적 부하는 주로 금속제련 및 화석연료 연소공정, 자동차 매연 및 기타 인간활동에 의한 오염부하로 볼 수 있다<sup>2,9,10)</sup>. 이러한 대기 중 중금속은 주로 세정(rainout)과 흡수·흡착작용(washout)을 통하여 순환되며, 습식침적 중에서 상당량의 중금속이 강우에 용해된 상태로 존재하는 것으로 알려져 있다<sup>11)</sup>. 특히 연소과정에서 배출된 중금속류는 운반체가 소립자로 구성되어 상대적으로 높은 용해도를 보여 결국에는 강우에 쉽게 용해되며, 낮은 pH에서 오염을 증가시키는 특징이 있다<sup>12,13)</sup>. 기존의 여러 연구자들이 강우의 중금속 부하와

\*연락처:

Tel: +82-31-290-0228 Fax: +82-31-290-0206

E-mail: gbjung@rda.go.kr

관련하여 오염상태의 상대적인 지수로서 지각의 조성을 근거한 부하계수(Enrichment Factors, EF) 값을 비교 검토하였다<sup>6)</sup>. 강우중의 부하계수 값이 1~10은 지각의 원소조성과의 차이에 의한 부하가 아니며, 10~100은 지각의 화학조성보다 강우가 상대적으로 부하가 된 상태, 100 이상은 인간활동에 의한 인위적인 오염이 심각한 고농도 부하조건으로 정의하고 있다<sup>10,14)</sup>.

우리나라는 북반구의 중위도 극동지역에 위치하여 아직은 대기 산성비 및 중금속 부하와 관련하여 뚜렷한 피해사례는 없었으며, 우리나라 강우와 관련된 기존의 보고<sup>3,15)</sup>는 주로 화학성분 조성 및 산성비와 관련된 연구내용이다. 따라서 본 연구는 경기 수원지역 빗물의 중금속 농도 및 부하특성을 구명하기 위하여 2002년과 2003년 4~10월 사이에 매 강우마다 빗물을 채취하여 중금속 및 주요 화학성분들을 분석하였다. 분석된 결과를 바탕으로 빗물 중 각 중금속 기중평균 변화, 화학성분과의 관계, 부하계수 및 부하량을 비교 검토하였다.

### 재료 및 방법

#### 빗물채취 및 분석

본 조사는 경기도 수원시에 위치한 농업과학기술원(37° 16' 37" 93 N, 126° 59' 04", 00 E)에 설치된 강우 자동채취기를 이용하여 2002년 및 2003년도 영농기간 중 빗물을 수집하였다. 조사된 빗물 시료 수는 2002년도에 4월부터 10월까지 25점, 2003년에 5월부터 10월까지 29점이었다. 강우 채취는 Wet sampling 방식의 자동채취기(AQUA Control, Japan)를 사용하여 매 강우마다 채수하였고, 조사시기의 강우량은 Fig. 1과 같다. 빗물의 화학성분은 수질오염공정시험법<sup>16)</sup>과 Standard Method(APHA, 1992)<sup>17)</sup>에 준하여 분석하였다. pH와 EC는 각각 Orion사의 EA 940 ion analyzer와 Model 162 conductivity meter를 사용하여 측정하였다. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>는 차아염소산 이온의 공존 하에서 페놀과 반응하여 생성되는 청색의 Indophenol을 640 nm에서 측정하는 Indophenol법, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 BaCl<sub>2</sub>에 의한 비탁법, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 1 N-HCl로 hydroxide와 carbonate에 의한 영향을 제거하고 흡

광도를 측정하는 자외선 흡광광도법, Cl<sup>-</sup>은 치오시안산 제 2 수은법을 사용하여 비색 정량하였다. 또한 빗물중의 중금속 및 양이온은 ICP-OES(GBC Integra XMP, Australia)와 ICP-MS(HP, Agilent 7500cs, USA)를 이용하여 측정하였다<sup>16,17)</sup>.

#### 빗물의 중금속 부하계수 평가

빗물중의 중금속 및 화학성에 대한 오염특성을 비교하기 위하여 중금속별 오염상태의 상대적인 지수로 표현할 수 있는 부하계수(Enrichment Factors, EF)를 산출하였다. 부하계수는 어떤 금속이 배경농도에 비해 상대적으로 오염상태의 절대성을 평가하는데 유용하며, 지각과 토양입자의 전형적인 지시원소인 Al 함량을 이용하여 오염정도를 평가하였다. 강우 중 부하계수의 환산식은  $EF = [(X/Y_{Al})_{rainwater} / (X/Y_{Al})_{crust}]$ 로 표현되며, 여기에서 (X/Y<sub>Al</sub>)<sub>rainwater</sub>은 빗물중의 원소(중금속) X 및 Al의 농도비, (X/Y<sub>Al</sub>)<sub>crust</sub>은 지각(토양)중의 원소(중금속) X 및 Al의 농도비를 각각 나타낸다<sup>14)</sup>. 본 논문의 부하계수 환산은 Bowen<sup>18)</sup>이 제시한 지각중의 원소농도를 기준으로 환산하였고, 부하계수 값이 높을수록 인위적인 발생원에 의한 영향이 큰 것으로 보고 있다.

### 결과 및 고찰

Table 1은 빗물 중의 중금속 함량과의 상호관계를 살펴보기 위하여 각 화학성분 조성과 Fig. 1의 강우량을 고려한 기중평균(volumn-weighted mean) 이온 농도를 나타낸 것이다. pH는 4.7~5.5로 2003년이 대체로 낮은 값을 보였고 전체 범위는 최저값이 3.3인 산성우에서 최고치 6.4까지 분포하였다. 빗물 중 양이온은 Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>>Ca<sup>2+</sup>>K<sup>+</sup>>Mg<sup>2+</sup>의 순이었으며, 음이온은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>의 순으로 나타났다. 본 조사 결과는 이 등<sup>3)</sup>이 1999년도에 조사한 수원지역 빗물 특성과 비교하여 음이온은 유사하나 양이온은 대체로 낮은 농도였다. 또한 Kang 등<sup>15)</sup>이 1990년대 강화 및 양양에서 조사한 결과와 비교하면 모든 이온의 기중평균치가 대체로 낮은 값을 보였다.

수원지역 영농기에 내린 빗물의 중금속 함량과 부하특성을 밝히기 위하여 2002년과 2003년에 빗물을 채수하여 분석한 중금속별 함량분포와 강우량을 고려한 기중평균(volume-weighted mean)은 Table 2와 같다. 빗물중의 중금속별 산술평균 농도와 강우량을 고려한 기중평균 값은 Zn>Pb>Cu>Ni>Cr,As>Cd 순이었다. 빗물 중 산술평균 농도는 2003년과 비교하여 2002년에 Cu 및 Zn이 높았으나 Cd, Cu, Zn 및 As의 기중평균은 오히려 2003년도에 높게 나타났다. 이러한 농도차이는 산술평균치가 중앙값 이상의 일부 높은 농도에 영향을 받는 반면, 기중평균은 강우량에 영향을 크게 받는 특징이 있다<sup>11)</sup>. 빗물의 중금속 농도와 관련하여 Hu 등<sup>6)</sup>이 Singapore 지역의 빗물을 조사한 결과, Al 및 Fe 농도는 15 µg/L 이

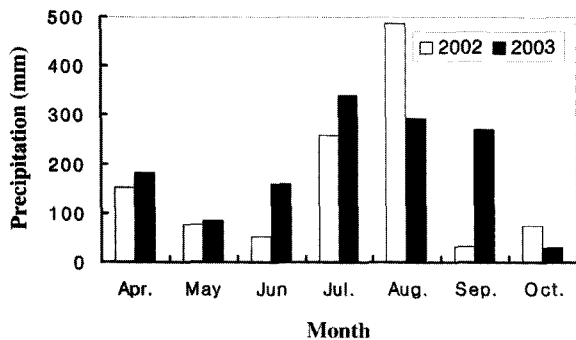


Fig. 1. Monthly integrated precipitation at Suwon area.

**Table 1. Volume-weighted mean of ion concentration in rainwater samples from Suwon area**

Sampling period		pH	EC	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Rainfall
			μS/cm	----- μeq/L -----								mm
2002	VWM <sup>1)</sup>	5.5	11	26.7	17.5	3.7	11.3	50.2	82.5	36.6	54.2	639.7
Apr~Oct (n=25) <sup>2)</sup>	Max.	6.4	164	362.0	205.2	42.9	101.9	279.4	876.3	462.6	192.8	203.0
	Min.	4.3	3	3.6	2.2	0.8	2.6	22.0	2.1	3.4	7.5	2.2
2003	VWM	4.7	17	43.8	14.6	3.6	7.8	37.9	73.0	53.0	31.6	628.6
May~Oct (n=29)	Max.	6.0	168	436.1	226.7	83.3	88.4	97.7	673.3	394.6	118.0	121.5
	Min.	3.3	4	4.7	1.5	0.4	1.0	2.1	18.8	9.9	2.8	2.0

<sup>1)</sup>VWM: Volume-weighted mean, <sup>2)</sup>Sample number

**Table 2. Comparison of heavy metal concentration in rainwater samples from Suwon areas**

Year	Metals	Mean	S.D.	Median	Min	Max	VWM
		----- μg/L -----					
2002 (n=25) <sup>1)</sup>	Cd	0.11	0.15	0.05	0.02	0.75	0.06
	Cu	8.22	10.90	4.36	1.93	48.97	5.03
	Pb	10.62	2.96	9.71	8.17	21.07	9.88
	Zn	26.24	40.17	14.43	4.01	196.14	12.04
	Ni	1.70	1.73	1.36	0.39	8.99	1.09
	Cr	0.86	0.97	0.58	0.13	4.97	0.68
2003 (n=29)	As	0.84	1.07	0.56	0.12	4.43	0.39
	Cd	0.27	0.27	0.21	0.04	1.22	0.20
	Cu	6.11	5.54	4.09	1.28	19.81	6.08
	Pb	11.45	6.90	11.29	0.47	36.82	9.98
	Zn	19.70	27.82	3.41	0.03	95.38	13.06
	Ni	1.18	1.27	0.59	0.02	4.44	0.66
	Cr	0.65	0.44	0.42	0.24	2.04	0.43
As	0.81	0.63	0.58	0.08	2.06	0.63	

<sup>1)</sup>Sample number

상, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn 및 Ti은 1~10 μg/L, 그리고 Cd 은 1 μg/L이하로 보고하여 본 결과와 비교하여 농도범위에 는 편차가 있으나 미량금속의 분포경향은 비슷하였다.

Table 3은 수원지역 영농기 빗물의 중금속 평균농도를 월 별로 변화양상을 나타낸 것이다. 빗물의 월별 중금속 경향치 는 2002년 7월과 2003년 6월 및 10월에 내린 빗물에서 높은 농도 값을 보였다. 일반적으로 빗물의 오염성분 농도는 강우 빈도 및 강우량에 영향을 받는데, 2003년 10월에 상대적으로 농도가 높은 것은 Fig. 1의 강우량이 다른 달보다 적은데 기 인할 수 있으며, 특히 이러한 년차간 경향은 9월의 농도차이 에서 특징적으로 나타난다고 볼 수 있다. Roy와 Négre<sup>8)</sup>이 보고한 프랑스 중부지역에서 측정한 강우의 중금속 농도와 범위 값은 대체로 본 조사 결과와 유사하였으나, 인위적인 오 염성분인 Pb의 농도가 1.30~465 μg/L로 수원지역보다 매

우 높음을 알 수 있었다. 다른 한편으로 Takeda 등<sup>9)</sup>은 자연적 인 토양입자 유래 원소는 초기 강우에 대부분이 세정 희석되는 반면, 중금속류인 Cd, Pb 및 Zn 등은 자연유래 원소보다 상 대적으로 강우 및 계절의 영향이 크지 않다고 보고하였다.

Table 4는 수원지역 영농기 빗물의 주 이온조성과 중금속 농도와의 관계를 나타낸 것이다. 빗물의 중금속 중 Cu, Zn, Ni 및 As 함량은 모든 이온함량과 고도의 유의한 정의 상관 을 보였으나 K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> 및 Cl<sup>-</sup>만이 Cd, Pb 및 Cr과 관련성이 낮은 것으로 나타났다. 특히 중금속 중에서 Cr 함량은 각 이 온과 관련성이 있는 경우도 있었으나 대체로 상관계수가 낮 게 나타났다. 빗물 중 이온의 총량을 나타내는 염농도, 양이 온 및 음이온의 합은 Cr을 제외한 다른 중금속과 고도의 정 의 상관을 보였다. 특히 모든 양이온과 음이온 함량이 Zn, Ni 및 As 농도와 상대적인 상관계수가 매우 높아 관련성이

Table 3. Monthly variation of heavy metal concentration in rainwater samples from Suwon area

Year	Months	Cd	Cu	Pb	Zn	Ni	Cr	As
		----- µg/L -----						
2002 (n=25) <sup>1)</sup>	Apr	0.08	5.32	10.94	15.67	1.91	2.44	1.66
	May	0.12	11.60	9.59	31.30	2.35	1.20	1.73
	Jun	0.04	3.99	11.14	10.52	1.38	0.47	0.71
	Jul	0.21	20.24	13.84	55.72	2.88	0.90	0.47
	Aug	0.07	5.96	10.14	20.70	0.91	0.41	0.30
	Sep	0.06	4.59	8.82	20.81	1.77	0.63	0.65
	Oct	0.13	4.20	9.17	23.69	1.29	0.49	0.91
2003 (n=29)	May	0.21	3.58	14.02	1.94	0.52	0.51	0.54
	Jun	0.64	13.74	17.62	52.06	2.24	0.81	1.26
	Jul	0.17	5.41	11.27	3.54	0.66	0.48	0.73
	Aug	0.14	3.32	8.66	7.88	0.95	0.64	0.53
	Oct	0.31	6.42	12.53	38.96	2.34	1.16	1.45

<sup>1)</sup>Sample number

Table 4. Correlation coefficients between chemical composition and heavy metals concentration in rainwater samples from Suwon area (n=54)

Metal	EC	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cations	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Anions
Cd	0.675 <sup>***</sup>	0.785 <sup>***</sup>	0.560 <sup>***</sup>	0.676 <sup>***</sup>	NS	NS	0.656 <sup>***</sup>	0.518 <sup>***</sup>	0.559 <sup>***</sup>	NS	0.568 <sup>***</sup>
Cu	0.482 <sup>***</sup>	0.525 <sup>***</sup>	0.577 <sup>***</sup>	0.521 <sup>***</sup>	0.383 <sup>**</sup>	0.512 <sup>***</sup>	0.611 <sup>***</sup>	0.545 <sup>***</sup>	0.420 <sup>**</sup>	0.367 <sup>**</sup>	0.548 <sup>***</sup>
Pb	0.498 <sup>***</sup>	0.564 <sup>***</sup>	0.476 <sup>***</sup>	0.616 <sup>***</sup>	NS	NS	0.501 <sup>***</sup>	0.400 <sup>**</sup>	0.391 <sup>**</sup>	NS	0.417 <sup>**</sup>
Zn	0.555 <sup>***</sup>	0.700 <sup>***</sup>	0.576 <sup>***</sup>	0.618 <sup>***</sup>	0.330 <sup>*</sup>	0.355 <sup>**</sup>	0.667 <sup>***</sup>	0.650 <sup>***</sup>	0.634 <sup>***</sup>	0.511 <sup>***</sup>	0.709 <sup>***</sup>
Ni	0.607 <sup>***</sup>	0.668 <sup>***</sup>	0.619 <sup>***</sup>	0.539 <sup>***</sup>	0.462 <sup>***</sup>	0.416 <sup>**</sup>	0.682 <sup>***</sup>	0.586 <sup>***</sup>	0.664 <sup>***</sup>	0.594 <sup>***</sup>	0.688 <sup>***</sup>
Cr	0.311 <sup>*</sup>	0.356 <sup>**</sup>	0.300 <sup>*</sup>	NS	NS	NS	0.348 <sup>**</sup>	0.303 <sup>*</sup>	0.339 <sup>**</sup>	0.441 <sup>***</sup>	0.370 <sup>**</sup>
As	0.645 <sup>***</sup>	0.729 <sup>***</sup>	0.698 <sup>***</sup>	0.545 <sup>***</sup>	0.520 <sup>***</sup>	0.579 <sup>***</sup>	0.777 <sup>***</sup>	0.638 <sup>***</sup>	0.661 <sup>***</sup>	0.509 <sup>***</sup>	0.710 <sup>***</sup>

<sup>\*</sup>, <sup>\*\*</sup>, <sup>\*\*\*</sup> Significant at P=5%, 1%, 0.1% respectively, <sup>NS</sup>: Not significant.

큰 것을 알 수 있었다. 이와 관련하여 Conko 등<sup>13)</sup>이 보고한 미국 버지니아주 빗물의 중금속 가중평균 값이 다른 계절보다 온도가 높은 계절에 2배 이상으로 나타나 원소간 관련성은 바람, 온도, 강우특성 등 대기확산 조건에 따라 좌우된다고 볼 수 있다. 또한 여러 보고<sup>9-11)</sup>에 따르면 빗물 중의 인간 활동에 의하여 증가되는 미량금속류는 대기확산 및 오염원별 조건에 따라 화학조성과의 관련성이 결정된다고 보고하였다.

Table 5는 2년간 영농기 빗물 중에 함유된 각 중금속의 상호 관계를 나타낸 것이다. 중금속 성분별 관련성을 보면 2002년에 Cr 및 As를 제외하고는 대부분 중금속 사이에 정의 상관관을 보였다.

년차별 성분 상호간 관련성에는 차이가 있었으나 상관계수 값으로 볼 때 Cd와 Cu는 Pb와, Zn은 Ni과 높은 상관성을 보였다. 특히 Cd의 경우 빗물 중 농도가 극미량임에도 불구하고 Pb, Zn 및 Ni과 고도의 정의 상관관을 보였다.

Fig. 2는 빗물의 중금속별 오염상태의 상대적인 지수로

표현하기 위하여 지각중의 중금속 농도를 기준으로 계산하여 나타낸 부하계수(Enrichment Factors, EF) 값이다<sup>12-14)</sup>. 일반적으로 인위적인 오염이 없을 경우 자연적인 원인에 의한 배경농도로 볼 수 있으나 인간활동에 기인한 여러 가지 인위적 방출에 의하여 이온 및 금속농도가 증가하고 있는 실정이다. 부하계수 환산의 기준물질인 Al은 토양입자 구성에 있어 전형적인 기원원소이기 때문에 토양 및 지각의 비산이나 기타 물리적 작용에 의해 발생된다. 따라서 지각조성과 비슷한 자연적 유래 성분들은 낮은 EF 값을 보이지만, 인위적으로 발생하는 성분들의 EF 값이 높은 특징을 보인다<sup>9-12)</sup>. 빗물의 중금속 부하계수 값은 년차간 약간의 편차는 있으나 그 계수 값 경향치는 대체로 Cd>Pb>As>Cu>Zn>Ni>Cr 순이었다. 또한 일반 양이온 및 미량성분의 부하계수 값은 Na>K>Mn>Ca>Mg>Fe 순이었다. 본 조사 결과에서도 빗물의 중금속 부하계수는 일반적으로 자연적 발생되는 유래원소로 알려진 Fe, Mg 및 Ca와 비교하여 상대적으로 매우 높게 나타남을

알 수 있었다.

부하계수를 제안한 Duce 등<sup>14)</sup>은 부하계수 값(EF<sub>c</sub>)이 1~10은 대상지역 토양 및 지각의 원소조성 차이에 의한 부하가 아니며, EF<sub>c</sub> 10~100은 지각의 자연 화학조성보다 강우의 성분조성이 상대적으로 부하가 있는 상태, EF<sub>c</sub> 100 이상은 인간활동에 의한 인위적인 오염이 심각하여 부하상태가 매우 높은 것으로 정의하였다. 그리고 Hu 등<sup>6)</sup>과 Hou 등<sup>11)</sup>은 일본 및 Singapore의 강우 중 중금속 부하계수를 살펴본 결과, 철과 망간보다 중금속류가 높았고 그 유래를 Mn, Ti 및 Fe는 토양입자 등 자연적인 부하로, 중금속류(Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, Cr 등)는 인위적인 부하에 의하여 유인되는 것으로 보고하였다. 또한 Al-Momani<sup>10)</sup>는 요르단 내 강우 중 부하계수 값은 V, Ni 및 Cu가 지각보다 상대적으로 약간 높은 등급인 반면 Zn, Pb, As, Sb, Ag 및 Cd은 인위적인 영향으로 오염 부하가 매우 높은 등급으로 보고하였다<sup>2,9,10,12)</sup>.

수원지역 영농기에 대한 월별 빗물의 중금속 부하계수 값은 Fig. 3과 같다. 영농기의 월별 부하계수 값의 경향치는 대체로 갈수기인 4~5월에 높았으며, 상대적으로 강우기인 6-7

월에 낮게 나타났다. 중금속 원소별로 보면 인위적 발생원의 영향이 크다고 판단되는 빗물 중 Cd, Pb 및 As는 대체로 봄철 및 8월에 높았고 6~7월에 낮은 경향을 보였다. 다른 중금속류 중에서 Cu 및 Zn는 8월, Ni 및 Cr은 4~5월에 상대적으로 높게 나타났다. 이와 관련하여 Al-Momani<sup>10)</sup>는 본 조사 결과와 같이 부하계수가 높은 Cd 및 Pb 성분은 인위적인 오염원에 기인하며, 특히 Pb는 자동차 산업의 영향이 크며 우기보다 건기에 대기확산이 높은 것으로 보고하였다. Luck와 Ben Othman<sup>7)</sup>은 대기 중 미량금속의 부하 요인으로 지각 및 해안 등 자연적 부하와 자동차 배출 및 공장연소 등 인위적 부하로 크게 구분하여 보고하였다<sup>1,5,8,10,12)</sup>.

수원지역 2002년 및 2003년 영농기 빗물의 Al 함량과 중금속별 부하계수 값과의 관계는 Fig. 4와 같다. 일반적으로 부하계수의 지시원소인 Al 농도는 지각유래 원소와는 정의 상관성을 나타내며, 인위적인 오염원소와는 반대되는 부의 상관을 보이는 특징이 있다<sup>6,10)</sup>. 이와 관련하여 Al-Momani<sup>10)</sup>은 강우중 이온성분의 부하계수를 조사한 결과, Fe, Mn, Co 및 Cr은 부하계수가 10 이하로 인위적인 오염원소가 아니며, 인

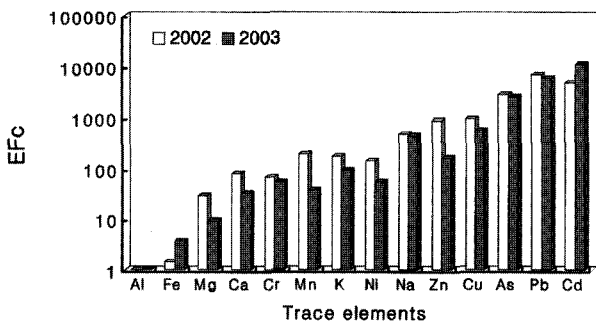


Fig. 2. Average enrichment factors of heavy metals in rainwater at Suwon area during 2000-2003.

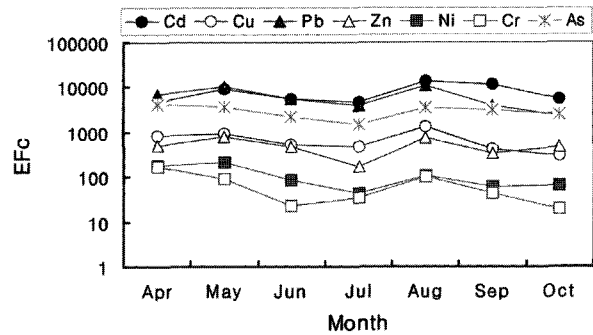


Fig. 3. Seasonal variation of enrichment factors of heavy metals in rainwater at Suwon area during 2002-2003.

Table 5. Correlation coefficients between heavy metal concentration in rainwater samples from Suwon area

Year	Metals	Cd	Cu	Pb	Zn	Ni	Cr
2002 (n=25) <sup>1)</sup>	Cu	0.399*					
	Pb	0.605***	0.525**				
	Zn	0.935***	0.479*	0.594**			
	Ni	0.923***	0.448*	0.591**	0.902***		
	Cr	NS	NS	NS	NS	0.475*	
	As	0.418*	0.390*	NS	0.425*	NS	NS
2003 (n=29)	Cu	0.827***					
	Pb	0.712***	0.685***				
	Zn	0.897***	0.855***	0.703***			
	Ni	0.757***	0.720***	0.643***	0.847***		
	Cr	0.530**	0.490**	0.466**	0.625***	0.784***	
	As	0.718***	0.618***	0.603***	0.690***	0.631***	0.581***

<sup>1)</sup>Sample number, \*, \*\*, \*\*\* Significant at P = 5%, 1%, 0.1% respectively, NS: Not significant.

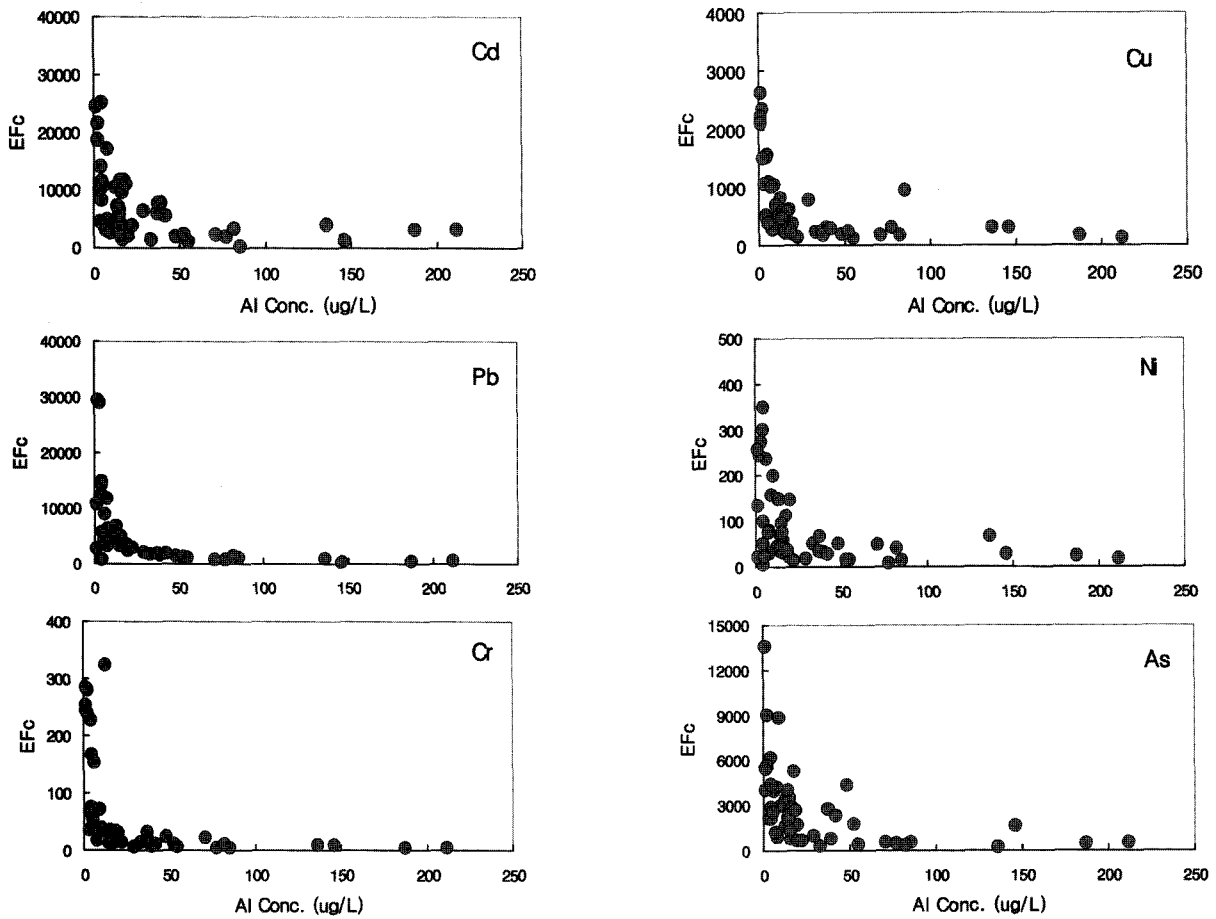


Fig. 4. The EFC-Al diagrams for heavy metals in rainwater at Suwon area during 2002-2003.

위적인 유래로 부하계수가 높아진 오염물질은 Al농도와 반 비례 관계를 가진다고 보고하였다.

본 조사 결과에서도 부하계수의 지시원소인 Al 함량과 인간활동에 의하여 발생하는 것으로 알려진 중금속 부하계수와는 유의적인 부의 상관을 보였다. 이와 관련하여 Nriagu 등<sup>4)</sup>도 이온 중 부하계수가 높은 대부분의 중금속류가 인위적인 증가요인에 의한 오염되며, 특히 As, Cd, Zn 및 Pb는 자연 유래 부하보다 제련 및 연료공정 등 고온처리에 의한 대기휘산의 영향이 크다고 하였다<sup>6)</sup>. 또한 Luck와 Ben Othman<sup>7)</sup>은 강우 중의 중금속은 주로 인위적 부하로 발생되며, 그 부하계수 값이 Pb 100, Cd 1000 이상 높았다고 하였다.

Fig. 5는 수원지역에서 채취한 영농기 빗물의 강우량 및 가중평균 농도를 근거로 하여 계산한 월별 중금속의 부하량 변화를 나타낸 것이다. 월별 부하량은 주로 강우량에 비례하여 증가하였으며, 특히 강우량이 많은 7월 및 8월이 상대적으로 높았고, 강우량이 매우 적었던 2002년 6월, 9월과 2003년 5월, 10월에 낮은 부하량을 보였다. 월별 중금속별 부하량의 순위는 Cu, Pb 및 Zn이 대체로 높았고, Ni, Cr 및 As는 중간정도, Cd는 가장 낮게 나타났다. 이와 관련하여 Conko 등<sup>13)</sup>은 미국 버지니아의 연중 부하량은 Zn>Cu>Pb>Ni>Cr

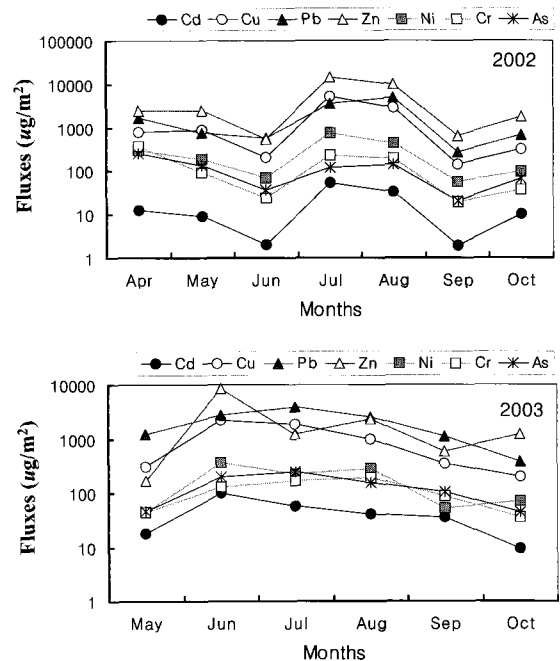


Fig. 5. Monthly Comparison of heavy metals fluxes in rainwater during 2002-2003 at Suwon area.

>As>Cd 순으로 보고하여 수원지역의 부하순위와 유사하였고, 버지니아 미량금속의 부하원인은 자동차 관련 배출이 주된 오염원이라고 하였다<sup>6)</sup>.

이상의 결과에서 수원지역 빗물의 중금속 부하계수는 일반 화학성분과는 달리 그 조성이 지각보다 상대적으로 매우 높아 인위적 활동에 의한 부하임을 알 수 있었다. 또한 조사 기간 내 중금속 부하량 중 Pb, Cu 및 Zn이 상대적으로 높았으며 빗물의 가중평균 pH 값이 4.7~5.5로 산성 조건인 것을 감안할 때 강우 중에 용존할 수 있는 미량금속 농도가 높아질 가능성도 있을 것이다. 따라서 우리나라 빗물의 인위적인 오염원인 파악과 주 오염물질을 찾기 위해서는 기존의 일반 이온조성뿐만 아니라 인위적인 원인이 매우 높은 중금속에 대한 다각적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

## 요 약

수원지역 영농기 빗물의 중금속 농도 및 부하특성을 구명하기 위하여 2002과 2003년 4~10월 사이에 빗물을 채수하여 빗물의 중금속 분포와 가중평균 변화, 화학성분과의 관계 및 부하정도를 비교 검토하였다. 빗물 중 화학성분 함량은 조사 시기에 따라 함량변이가 심하였고, 강우량 대비 pH의 가중평균은 4.7~5.5 수준이었다. 빗물의 중금속 가중평균은 Zn>Pb>Cu>Ni>Cr>As>Cd 순이었고, 2002년과 비교하여 2003년에 Cd, Cu 및 As 성분이 상대적으로 높게 나타났다. 강우량의 주 이온성분과 중금속 함량의 관계는 모든 성분에서 정의 상관을 보였고, 상관계수로 볼 때 As, Cd, Cu, Zn 및 Ni 성분이 Pb 및 Cr보다 상대적으로 상관성이 큰 것으로 나타났다. 강우량의 중금속 농도분포를 이해하기 위하여 부하계수(Enrichment factors)를 조사한 결과, 부하계수 평균치가 대체로 Cd>Pb>As>Cu>Zn>Ni>Cr 순이었고, 주로 자연적 발생 유래원소로 알려진 Fe, Mg 및 Ca 등보다 상대적으로 높은 경향을 보였다. 월별 빗물의 중금속 부하계수는 봄철인 4~5월이 높았고, 중금속의 습식침적은 대체로 강우량의 영향을 받아 강우기인 6-8월에 높은 경향을 보였다.

## 참고문헌

- Al-Khashman, O. A. (2005) Study of chemical composition in wet atmospheric precipitation in Eshidiya area, Jordan. *Atmos. Environ.* 39, 6175-6183.
- Chudaeva, V. A., Urchenko, S. G., Chudaev, O. V., Sugimory, K., Matsuo, M., and Kuno, A. (2006) Chemistry of rainwaters in the south Pacific area of Russia. *J. Geochem. Explor.* 88, 101-105.
- Lee, J. S., Kim, J. H., Jung, G. B., and Eom, K. C. (2003) Volume-weighted ion concentration of rainwater in Suwon area during farming season. *Korean J. Agric. Forest Meteorol.* 5, 1~5.
- Nriagu, J. O. (1989) A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* 338, 47-49.
- Takeda, K., Marumoto, K., Minamikawa, T., Sukugawa, H., and Fujiwara, K. (2000) Three-year determination of trace metals and lead isotope ratio in rain and snow depositions collected in Higashi-Hiroshima, Japan. *Atmos. Environ.* 34, 4525-4535.
- Hu, G. P., Balasubramanian, R., and Wu, C. D. (2003) Chemical characterization of rainwater at Singapore. *Chemosphere* 51, 747-755.
- Luck, J. M., and Ben Othman, D. (2002) Trace element and Pb isotope variability during rainy events in the NW Mediterranean: constraints on anthropogenic and natural sources. *Chem. Geol.* 182, 443-460.
- Roy, S., and Négrel, P. (2001) A Pb isotope and trace element study of rainwater from the Massif Central (France). *Sci. Total Environ.* 277, 225-239.
- Halstead, M. J. R., Cunninghame, R. G., and Hunter, K. A. (2000) Wet deposition of trace metals to a remote site in Fiordland, New Zealand. *Atmos. Environ.* 34, 665-676.
- Al-Momani, I. F. (2003) Trace elements in atmospheric precipitation at Northern Jordan measured by ICP-MS: acidity and possible sources. *Atmos. Environ.* 37, 4507-4515.
- Hou, H., Takamatsu, T., Koshikawa M. K., and Hosomi, M. (2005) Trace metals in bulk precipitation and throughfall in a suburban area of Japan. *Atmos. Environ.* 39, 3583-3595.
- García, R., del Torres Ma, C., Padilla, H., Belmont, R., Azpra, E., Arcega-Cabrera, F., and Báez, A. (2006) Measurement of chemical elements in rain from Rancho Viejo, a rural wooded area in the State of Mexico, Mexico. *Atmos. Environ.* 40, 6088-6100.
- Conko, K. M., Rice, K. C., Margaret, M. M., and Kennedy, M. (2004) Atmospheric wet deposition of trace elements to a suburban environment, Reston, Virginia, USA. *Atmos. Environ.* 38, 4025-4033.
- Duce, R. A., Hoffman, G. L., and Zoller, W. H. (1975) Atmospheric trace metals at remote northern and southern hemisphere sites: pollution or natural? *Science* 187, 339-342.

- 
15. Kang, G. G., Collett, J. L., Shin, D. Y., Fujita, S. I., and Kim, H. K. (2004) Comparison of the chemical composition of precipitation on the western and eastern coasts of Korea. *Water Air Soil Pollut.* 151, 11-34.
  16. Ministry of Environment. (2004) Standard methods for the water examination of water contamination. <http://www.me.go.kr>. p. 41-235.
  17. APHA, AWWA, WEF. (1995) Standard methods for the examination of water and wastewater. 19th ed. *American Public Health Association, Washington, DC.* p. 4-112.
  18. Bowen, H. J. M. (1979) Environmental chemistry of the elements. *Academic press.* London, p.333.
  19. Galloway, J. N., Thornton, J. D., Norton, S. A., Volchok, H. L., and McLean, R. A. (1982) Trace metals in atmospheric deposition: a review and assessment. *Atmos. Environ.* 16, 1677-1700.
-