

산성강하물 조사

대기보전과 : 송 복 주
과 장 : 지 기 원

부산지역 산성강하물 특성의 지속적인 모니터링을 통하여 대기환경정책의 기초자료로 활용하고 대기오염물질 장거리 이동현상의 객관적 자료확보

□ 조사개요

- 조사기간 : 2003년 1월 ~ 2003년 12월
- 조사지점 : 4개 지점(광안, 광복, 감전, 기장)
- 조사항목 : pH, 강수량, 전기전도도, 이온성성분
- 조사내용 및 방법

본 조사는 우리 시에서 운용하고 있는 상시 측정망에서 습성산성강하물 시료를 채취하여 pH를 측정하고 그 화학성분을 분석함으로써 산성강하물의 pH 추이 및 강수량과의 관계를 비롯한 화학적 특성을 조사하였으며 또한 이온균형 비교 및 이론적 전기전도도 검토를 함께 행함으로써 분석자료의 신뢰성 제고에 기여하고자 하였다.

▷ pH 및 강수량

광안동, 기장읍, 감전동은 일본 AQUA社 RM-8300 측정기기, 광복동은 독일 EIGENBRODT社 NMO-191 측정기기를 이용하여 pH 및 강수량을 측정하였으며 측정된 pH는 강수량을 고려한 가중평균으로 나타내었으며 다음 식을 이용하여 산출하였다.

$$pH = -\log_{10} \frac{\sum_{i=1}^n w_i \cdot 10^{-pH_i}}{\sum_{i=1}^n w_i}$$

▷ 이온성분의 분석

음이온 성분인 SO₄⁻, NO₃⁻, Cl⁻은 미국 DIONEX社 DX-120 이온크로마토그래피로 분석하였고, 양이온 성분인 Na⁺, K⁺, Ca⁺, Mg⁺은 미국 VARIAN社 spectrAA 220-FS 원자흡광광도계, NH₄⁺는 미국 VARIAN社 Cary-3 자외선분광광도계를 이

용한 인도-폐놀법으로, 중금속성분은 미국 Agilent사의 ICP-Mass를 이용하여 분석하였다. 이온성분의 농도(C)의 경우에도 강우량을 고려한 가중평균으로 구했다.

$$C = \frac{\sum_{i=1}^n w_i \cdot C_i}{\sum_{i=1}^n w_i}$$

□ 이론적 배경

○ 구름의 생성

구름의 생성은 지표면의 공기가 상승하면 단열팽창을 하게되고 공기중의 수분이 과포화되어 구름이 형성된다. 이러한 구름의 형성에는 응결핵이 필요한데 황산염, 질산염, 염화물 등의 수용성 성분들이 효과적으로 작용하여 구름생성을 촉진시킨다.

○ Rainout

입자상물질, 가스상물질 등이 대기 수증기의 응결핵 작용으로 구름이 형성되어 비나 눈에 오염물질이 섞여 내리는 것을 말하며 구름의 수증기가 우수가 되어 떨어지면서 구름 속에서의 세정(In Cloud Scavenging)이 일어나는 것 또한 Rainout의 일종이다.

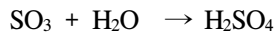
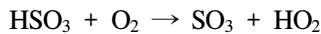
○ Washout

비나 눈에 대기중의 오염물질이 흡수 또는 용해 부착되어 씻겨 내리는 것을 말하며 구름의 밑에서 우수에 의한 세정(Below Cloud Scavenging)이 일어나는 것으로써 대기 정화의 일면이기도 하다.

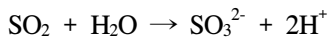
○ 산성비의 반응기작

대기 중으로 이산화황(SO₂)과 질소산화물(NO_x 즉 NO와 NO₂) 등이 배출됨으로써 시작된다. 이들은 대기 중에서 기체상의 산화반응과 액체상의 산화반응을 거쳐 황산(H₂SO₄), 질산(HNO₃)등으로 전환된다. 기체상 산화반응은 주로 OH에 의해서 일어나므로 광화학반응이 활발한 여름에 겨울보다 많이 일어나며 밤보다는 낮에 활발하게 일어나고 액체상의 산화반응은 구름이나 안개 내에서 주로 일어난다. 산성우가 생성되는 과정을 반응식을 통해보면 다음과 같다.

○ 기체상의 이산화황은 황산으로 변환할 때 OH가 중요한 역할을 하고 있다.



- 수용액 중에서 SO₂는 다음과 같이 해리한다.



- 질산생성 반응에서 중요한 것은 기체상의 NO₂와 OH와의 반응이다.



- NO₃기와 유기화합물과의 야간반응이 질산생성에 기여한다.



□ 조사결과 및 고찰

○ pH

▷ pH별 강수분포

Charlson과 Rodhe(1982)에 의하면 NH₃나 CaCO₃와 같은 염기성 화합물이 없는 곳에서 자연기원 화합물만에 의해 강수의 pH가 약 5.0이 될 수 있음을 보인 바 있고, Galloway 등(1982)에 의하면 인도양의 Amsterdam섬, 베네수엘라의 San Carlos, 버뮤다의 St. George's 등 도시지역에서 1,000km이상 떨어지고 화산으로부터 영향이 없는 전 지구적 배경지역에서 강수의 pH가 4.8~5.0의 값을 나타내고 있음을 보고하고 있다. 이와 같은 연구결과를 토대로 강수의 pH가 5.0 이하인 경우를 산성비로 정의해야 한다는 김만구외(1999) 및 Seinfeld와 Pandis(1998), 등의 국내외 주장이 최근 설득력 있게 받아들여지고 있다.

이런 근거를 바탕으로 부산지역 년 강수 분포를 pH 5.0과 5.6으로 구분하여 분석할 필요가 있으며, 본 보고서에서는 각 측정소별 강수일수를 5개구간별로 정리하여 Table 1.에 나타내었고, 이를 다시 3개구간으로 정리하여 Fig. 1.에 나타내었다. 측정기간중의 pH 분포는 총 유효 강우일은 97일 이었으며 유효 측정수는 광안동 87일, 광복동 88일, 감전동 83일, 기장읍 81일 이었다. 유효강우 일수중 5.6 이상이 50회, 5.0~5.5가 114회, 5.0미만이 175회로 나타나 이론적 산성비라고 할 수 있는 5.6미만의 강수비율은 85.2%로 나타났으나 실제 전 지구의 배경지역에서 나타나고 있는 5.0보다 적은 강수의 비율은 51.6%이었다.

Table 1. Rainfall day according to pH distribution

구간	광안	광복	감전	기장	계	
					일수	%
5.6 이상	13	5	16	16	50	14.8
5.0~5.5	25	29	37	23	114	33.6
5.0 미만	49	54	30	42	175	51.6
계	87	88	83	81	339	100

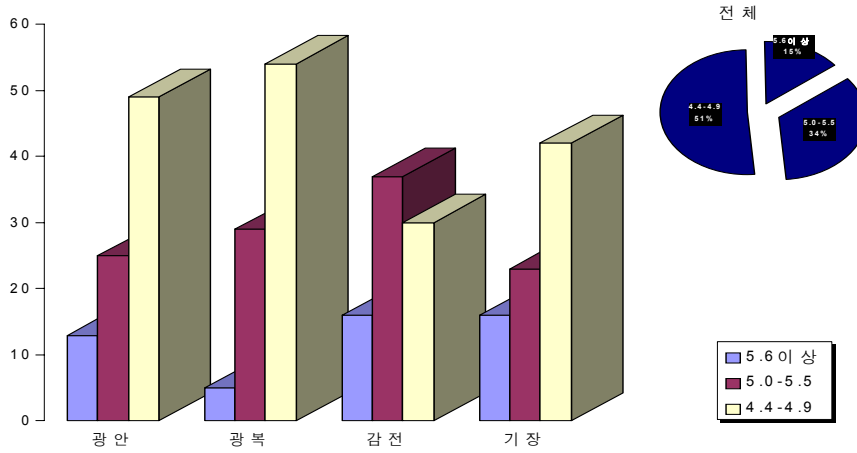


Fig. 1. Rainfall day according to pH distribution

▷ 월평균 pH 변화

'03년도의 측정소별 누적강수량과 강우산도를 Table 2. 와 Fig. 2.에 나타내었으며 강수의 pH를 이해하기 위해서는 누적강수량을 포함한 강우강도 및 Rainout과 Washout의 두 과정을 함께 해석하는 것이 필요하다. 특히 대기오염물질의 세정효과는 초기 강우 1mm이내에서 크게 감소되며 강우강도나 우수물방울의 크기, 화학조성, 입자의 크기 등에 따라 현저한 차이를 나타내는 것으로 보고되고 있다.

Table 2. Monthly pH average and cumulative rainfall

월별	광안동		광복동		감전동		기장읍	
	pH	강수량(mm)	pH	강수량(mm)	pH	강수량(mm)	pH	강수량(mm)
1월	5.0	27.6	4.9	18.8	5.0	16.3	-	-
2월	5.1	37.8	4.9	43.3	5.4	16.9	-	-
3월	5.1	57.7	4.9	56.2	5.3	49.0	5.3	35.2
4월	4.7	195.1	4.6	210.5	4.9	155.1	4.8	208.5
5월	4.7	320.8	4.6	343.3	4.9	298.2	4.8	355.2
6월	4.8	269.0	4.7	332.6	4.9	284.9	4.9	300.1
7월	4.8	546.7	4.8	500.5	4.9	491.2	4.8	601.3
8월	5.0	273.3	5.0	223.4	5.1	256.4	5.1	285.7
9월	4.9	127.2	5.0	114.5	5.0	141.5	4.9	147.7
10월	5.5	7.8	5.4	8.0	5.7	5.9	5.6	13.4
11월	4.9	54.5	4.9	55.2	5.0	52.0	5.2	63.2
12월	4.8	14.8	4.8	14.0	5.1	14.0	5.0	10.9
평균	4.8	1932.3	4.7	1920.3	4.9	1781.4	4.9	2021.2

각 측정소별 월평균 pH는 광안동이 4.7~5.5, 광복동 4.6~5.4, 감전동 4.9~5.7, 기장읍 4.8~5.6의 분포를 나타내고 있으며 전체적으로 4,5월에 광복동에서 4.6으로 최저를 기록하였으며 10월에 감전동에서 5.7로 최고를 나타냈다. 월 강우량은 6월에 최고 10월에 최저치를 나타내고 있다. 10월의 경우 pH 상승이 확연히 드러난 모습이 나타나는데 월 강우량이 너무 적어 대기중에 부유하고 있는 알칼리성 토양입자의 Washout기구가 주로 작용한 것으로 판단되며 누적강우량이 수mm를 초과하지 못한 결과로써 초기강우(2mm)시 산성 중화작용에 기여하는 입자상 알칼리성 물질(Ca²⁺, NH₄⁺ 등)이 제거되고 이후 가스상의 산성물질(SO₄⁻, NO₃⁻ 등)이 강우의 pH 저하에 기여한다는 강수의 세정특성을 다룬 타 연구 결과와 일치하고 있다.

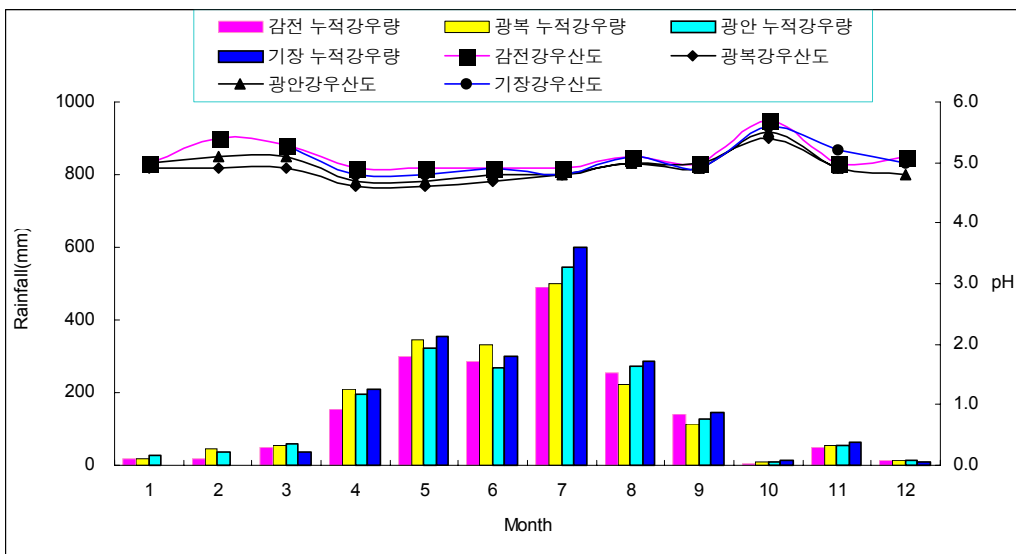


Fig. 2. Monthly pH cumulative rainfall tendency of Busan.

▷ 년평균 pH 변화

'94년부터 10년간 부산지역의 연평균 pH 변화추이를 Table 3.과 Fig. 3.에 나타내었다. 감전동은 '97년 pH 3.9로 가장 낮았으며 '00년 pH 5.3으로 가장 높았고 광복동은 '94년, '99년, '02년 pH 4.5로 가장 낮았으며 '96~'98년 pH 4.9로 가장 높았다. 광안동의 경우 '94년 pH 4.5로 가장 낮았으며 '98년 6.3으로 가장 높았고 기장읍은 '02년 pH 4.6으로 가장 낮았으며 '98과 '97년에 5.1로 가장 높았다. '03년도 부산지역 4개 지점에서 측정한 연평균 강우 pH는 4.7~4.9로 분포하고 있으며 광안동이 pH 4.8로 '02년 대비 0.1저하, 광복동이 pH 4.7로 전년보다 0.2

상승, 감전동이 pH 4.9로 전년보다 0.2상승 기장읍이 pH 4.9으로 전년보다 0.3 상승한 것으로 나타나, 전체적으로 전년에 비해 다소 상승한 것으로 나타났다.

Table 3. Annual pH average

년도별	감전	광복	광안	기장
1994년	-	4.5	4.5	-
1995년	-	4.7	5.0	-
1996년	4.9	4.9	5.3	5.1
1997년	3.6	4.9	5.0	5.1
1998년	5.5	4.9	6.3	5.0
1999년	5.1	4.5	5.3	5.0
2000년	5.3	4.6	5.1	4.8
2001년	5.1	4.9	5.0	5.0
2002년	4.7	4.5	4.9	4.6
2003년	4.9	4.7	4.8	4.9

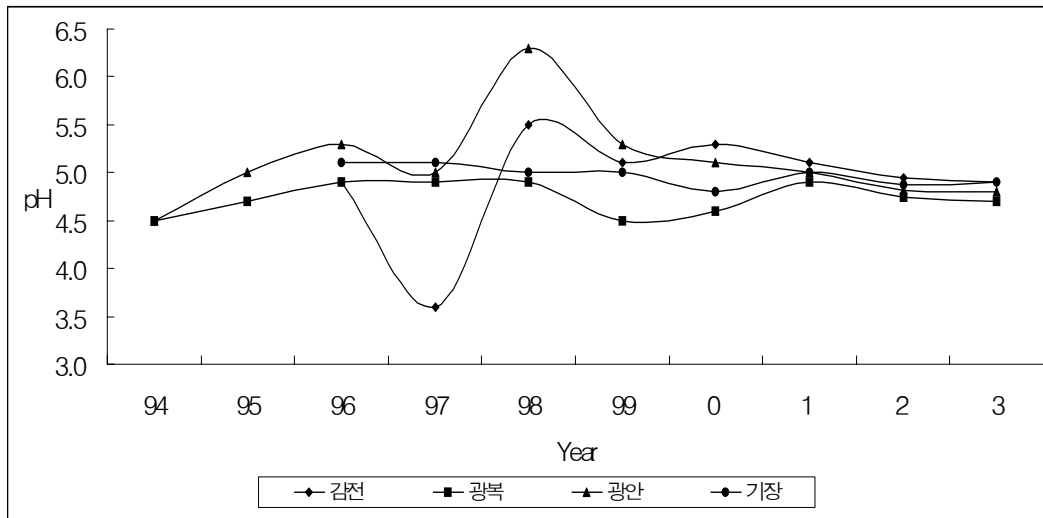


Fig. 3. Tendency of annual pH average.

▷ 주요도시의 강수 pH

환경부는 산성강하물의 침적량을 파악하기 위해 80~100Km격자체제를 가상하여 전국적으로 32개소의 산성강하물 측정소를 설치·운영하고 있다.

Fig. 4.은 주요도시의 '02년 월 pH 변화추세를 나타낸 것으로 여름철에 해당하는 6, 7, 8월이 타 계절에 비해 강우 중 pH가 낮아지는 것으로 나타났으며, 이는 강수일 및 강우량이 많은 여름철에 Washout 보다는 Rainout이 지배적으로 작용하는 것으로 판단된다. 도시별 pH 분포를 살펴보면 서울의 7월 강우가 6.8로 가장 높았고 전체적으로는 대구의 강우산도가 높게 나타남을 알 수 있었다.

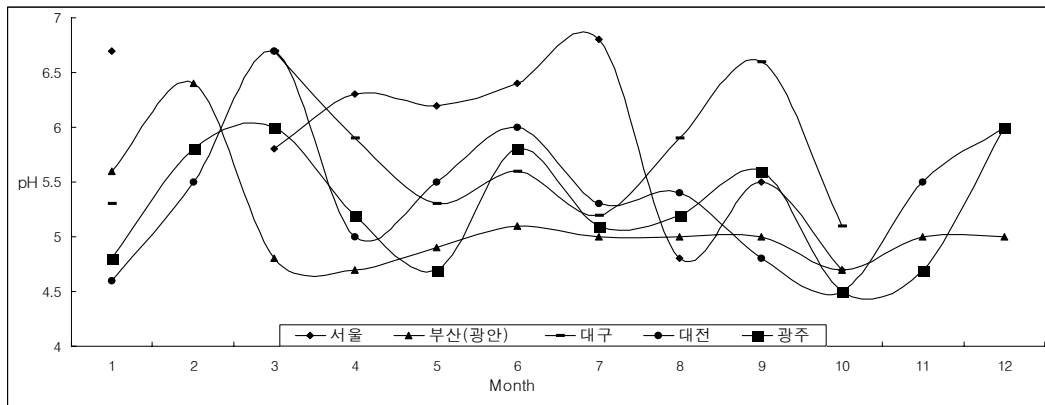


Fig. 4. Monthly pH tendency of major city in Korea. 2002.

○ 이온성분

▷ 이온성분 농도

산성비의 이온성분의 분석은 2001년 하반기부터 실시하였으며 년 가중평균 농도를 Table 4.에 나타내었다. '03년의 경우 음이온 성분은 SO_4^{2-} 가 2.213mg/l, NO_3^- 1.018mg/l 및 Cl^- 0.751mg/l로서 $SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^-$ 의 순서로 나타났으며, 양이온 성분은 Na^+ 이 0.602mg/l, K^+ 0.233mg/l, Ca^{2+} 0.449mg/l, Mg^{2+} 0.140mg/l, NH_4^+ 0.416mg/l로서 $Na^+ > Ca^{2+} > NH_4^+ > K^+ > Mg^{2+}$ 순서로 나타났으며 년중 평균에 있어 Cl^- 및 Na^+ 성분이 동시에 감소하는 현상은 전체적으로 강수중의 염분의 함량이 낮았다는 것을 나타내고 있다.

Table 4. Annual average of ionic concentration and rainfall

년도별	강우량 (mm)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	Na ⁺ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	NH ₄ ⁺ (mg/l)	비 고
2001	470.4	3.021	1.710	2.320	1.340	0.354	0.745	0.235	0.520	하반기 결과
2002	1653.7	2.092	1.188	1.509	1.059	0.095	0.355	0.168	0.308	
2003	1840.6	2.213	1.018	0.751	0.602	0.233	0.449	0.140	0.416	

▷ pH와 이온성분 상관성

강우의 pH변화에 따른 이온성분간의 상관관계를 규명하고자 강우별 이온성분을 당량이온 농도로 환산한 평균을 Fig. 5.에 나타내었다. pH 증가에 따른 음이온성분의 상관성은 거의 갖지 않은 것으로 나타났고 양이온 성분 중 칼슘 및 마그네슘이온이 높은 상관성을 나타냈다.

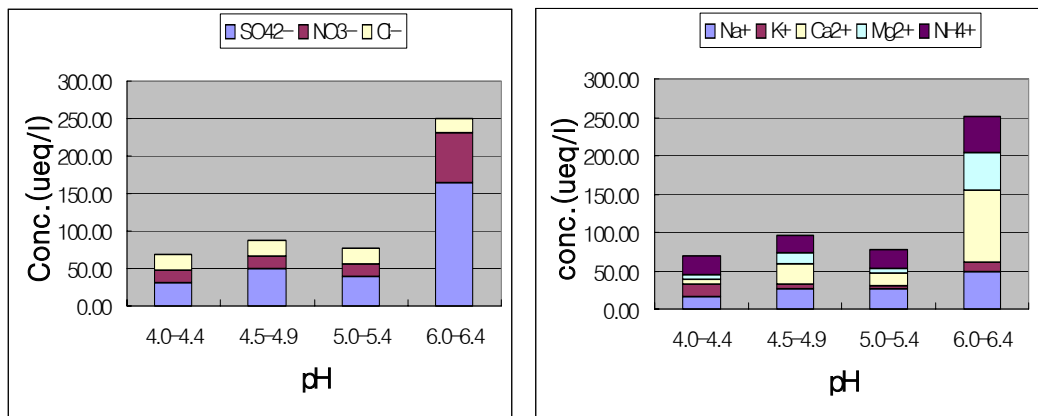


Fig. 5. Variation of ion equivalent concentration on pH value.

▷ 이온성분 침적량

강우에 의한 연간 이온성분의 습성침적량은 강우량 가중 연평균농도에 연간 강우량을 곱하여 산출하였으며 산정된 광안동 지점의 연간 이온성분 침적량은 총 음이온이 7.329gm²yr⁻¹ 및 총 양이온이 3.387gm²yr⁻¹로 나타났다.

이온성분의 연간 습성침적량을 살펴보면 음이온 성분은 SO_4^{2-} 가 $4.074\text{gm}^{-2}\text{yr}^{-1}$, NO_3^- $1.873\text{gm}^{-2}\text{yr}^{-1}$ 및 Cl^- $1.382\text{gm}^{-2}\text{yr}^{-1}$ 였고, 양이온 성분은 Na^+ 이 $1.107\text{gm}^{-2}\text{yr}^{-1}$, K^+ $0.430\text{gm}^{-2}\text{yr}^{-1}$, Ca^{2+} $0.872\text{gm}^{-2}\text{yr}^{-1}$, Mg^{2+} $0.257\text{gm}^{-2}\text{yr}^{-1}$, NH_4^+ $0.766\text{gm}^{-2}\text{yr}^{-1}$ 로 나타났다.

▷ 중금속 성분

강우 중의 중금속성분을 모니터링하기 위하여 2003년 10월부터 음용수 기준에 포함된 강수의 수용성 성분 9개 항목을 분석하였으며 그 결과는 Table 5.와 같다. 대기중의 분석된 대부분의 검사항목은 음용수의 정량한계 미만으로 나타나 ND로 표시하였고 일부 금속성분은 Zn이 최고 549.6 ppb, Mn이 최고 110.5, Fe가 63.6, Cu가 43.7 Al이 23.0, As가 9.7을 나타내었으나 Zn의 음용수 기준은 1000ppb, Mn이 300ppb 등으로 전 항목이 음용수 수질기준을 만족하였다.

Table 5. Concentration of metal in Rainfall. (unit : $\mu\text{g}/\ell$)

일 자	Mn	Cu	As	Pb	Zn	Cd	Fe	Cr	Al
10/14	110.5	33.3	9.7	ND	441.4	ND	63.6	ND	ND
10/28	62.1	16.8	7.5	ND	549.6	ND	28.9	ND	23.0
11/11	10.6	13.5	ND	ND	95.7	ND	ND	ND	ND
11/20	5.1	16.8	ND	ND	108.6	ND	ND	ND	ND
11/28	6.4	9.9	ND	ND	121.5	ND	ND	ND	ND
12/06	7.6	24.6	ND	ND	104.4	ND	ND	ND	ND
12/11	12.2	43.7	ND	ND	178.1	ND	ND	ND	ND

□ 결 론

2003년도 4개 측정지점에서 측정된 강우 pH결과와 광안동 측정소의 이온성분 분석결과를 토대로 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

- '03년도 부산시의 강우 평균 pH는 작년에 비해 광안동의 경우 0.1 낮아졌으며 그외 다른 측정소는 0.2~0.3 상승하여 4.7~4.9의 분포를 보였고 월평균 pH 분포는 4.6~5.7로 나타났으며, 특히 10월강우 pH가 가장 높은 원인은 강우량이 적어 Washout현상이 주로 작용한 것으로 판단된다.
- 총 유효 강우일은 97일 이었으며 유효 측정수는 광안동 87일, 광복동 88일, 감전동 83일, 기장읍 81일 이었다. 전체적으로 5.6이상이 50회, 5.0~5.5가 114회, 5.0미만이 175회로 나타나 5.6미만의 산성비 강수비율은 85.2%, 5.0미만의 강수비율은 51.6%

이었다.

- 연 평균 농도 중 음이온 성분은 SO_4^{2-} 가 2.213mg/l, NO_3^- 1.018mg/l 및 Cl^- 0.751mg/l로서 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 의 순이었고 양이온 성분은 Na^+ 가 0.602mg/l, K^+ 0.233mg/l, Ca^{2+} 0.449mg/l, Mg^{2+} 0.140mg/l, NH_4^+ 0.416mg/l로서 $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 순서로 나타났으며, pH 변화와 이온성분과의 상관성은 양이온성분 중 Ca 및 Mg가 높은 상관성을 나타내었다.
- 연간 이온 성분 침적량은 총 음이온이 $7.329\text{gm}^2\text{yr}^{-1}$ 및 총 양이온이 $3.387\text{gm}^2\text{yr}^{-1}$ 로 나타났다. 주요 이온성분의 연간 침적량을 살펴보면 음이온성분은 SO_4^{2-} 가 $4.074\text{gm}^2\text{yr}^{-1}$, NO_3^- $1.873\text{gm}^2\text{yr}^{-1}$ 및 Cl^- $1.382\text{gm}^2\text{yr}^{-1}$ 였으며 양이온은 Na^+ 가 $1.107\text{gm}^2\text{yr}^{-1}$, K^+ $0.430\text{gm}^2\text{yr}^{-1}$, Ca^{2+} $0.872\text{gm}^2\text{yr}^{-1}$, Mg^{2+} $0.257\text{gm}^2\text{yr}^{-1}$, NH_4^+ $0.766\text{gm}^2\text{yr}^{-1}$ 로 나타났다.

□ 대책

부산지역의 연평균 pH가 광복동의 경우 0.1~0.2정도 낮게 나타났는데 이는 항만과 인접한 지리적 영향으로 선박에서 사용되고 있는 연료 중 황 함유량(4.0%)이 지역 연료기준(0.3%)보다 월등히 높아 대기 중 황산화물의 세정효과에 의한 것으로 사료된다. 이러한 선박으로부터의 산성비 강우산도 영향을 배제하는 것도 부산지역 산성비의 대책이며 현재 해양수산부에서 ‘선박기인 오염방지를 위한 국제협약’ 비준을 추진 중이다. 그리고 각종 연소시설에서의 산성비 원인물질 저감하기 위하여 저NOx 버너 및 청정연료 사용 등을 정책적으로 장려하고 효율적 차량운행을 유도함으로써 지역적 오염에 의한 산성비 저감 대책이 될 수 있을 것이다. 또한 인접 국가간의 협의체 구성으로 대기오염물질 장거리 이동현상의 평가체제를 구축하여 종합적인 산성비 대책마련이 국가적 과제라 사료된다.

이러한 산성비 저감정책과 더불어 산성비 원인파악을 위한 과학적 기초조사가 필수적이며, 우리 원에서는 2004년 기존 측정방식과 병행하여 초기 및 후속강우의 특징을 파악하고자 강수량별 pH변화 조사를 추가할 계획이다.

또한 열대성 저기압 통과후의 식물고사 원인을 규명하고자 공업, 상업, 주거, 녹지지역의 식물잎을 대상으로 수용성 이온성분의 변화를 추가 조사할 계획이며, 광안동측 정소 강우를 월별로 채취하여 지하수 음용기준 46개 항목검사를 통하여 빗물의 효율적 이용을 유도하는 기초자료로 제공하고자 한다.