

부산지역 초기 및 후속강우의 이온성분
농도 거동에 관한 연구

조정구 · 송복주 · 박진 · 김도훈 · 박순우 · 정구영

대 기 보 전 과

부산지역 초기 및 후속강우의 이온성분 농도 거동에 관한 연구

대 기 보 전 과

조정구 · 송복주 · 곽진 · 김도훈 · 박순우 · 정구영

Study on Ionic Composition of Early and Succeeding Rainwater in Pusan Area

Air Preservation Division

J. G. Cho, B. J. Song, J. Kwak, D. H. Kim, S. W. Park, K. Y. Jeong

Abstract

Acid rainwater samples were collected during in 1999 in Busan area nearby seaside. Ionic composition of early and succeeding rainwater were investigated to identify emission sources. Major ion concentrations of rain samples were Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- which were analyzed by Ion Chromatograph. 30% of early

rainwater and 99% of succeeding rainwater were identified below pH 5.6. Because, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , NH_4^+ , were washed mostly in early rainwater, as a result, pH values were increased by increasing rainfall amounts. The ion concentrations decreased quickly till about 1.0 mm of rainfall was obtained and then decreased gradually afterward. pH value was varied from ambient ion component, rainfall and rain intensity. Average pH 5.3 of early rainfall and succeeding rainfall was pH 4.4~4.7.

I. 서 론

도시화와 산업의 발달 및 인구의 증가 등에 따라서 다양한 종류 및 대량의 오염물질이 대기 중으로 배출되어 산성가스인 황산화물, 질소산화물 및 염소화합물 등은 가스상태 혹은 대기 중에서 2차 광화학 반응을 일으켜 H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CaSO_4 , HNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NH_4Cl 등의 미세부유먼지(Respirable Suspended Particulate)의 형태로 대기 중에 존재한다 (Cooper et al., 1976; Cogbill et al., 1976; Hendry et al., 1963). 이 물질들은 비나 눈 등에 의한 습성침착(Wet Deposition) 그리고 중력침강, 확산, 관성충돌 등에 의한 건성침착(Dry Deposition)과정에 의해 대기 중으로부터 제거되어지며, 특히 강수에 의한 습성침착은 자연의 중요한 대기 정화작용 중의 하나이다(박정호 등, 1996).

일반적으로 우수의 pH는 대기오염의 영향을 받지 않는 경우, 상온에서 5.5~5.6의 약산성을 나타낸다. 오염이 되지 않은 우수중에는 CO_2 가 포화 해리되어 탄산으로 존재한다고 했을 때 pH는 5.5~5.6으로 알려져 있으며 일반적으로 pH가 이보다 낮을 때 산성비라 칭하고 있다. 산성비는 광역적인 오염현상으로 넓은 지역에 생태계 파괴를 가져온다는 점에서 주목하고 있다(최금찬 등, 1998).

산성비의 원인물질의 하나인 황산화물은 장거리 이동하는 현상이 있어 그 영향이 오염원의 배출지역에 국한되지 않기 때문에 지역간 또는 국가간의 분쟁을 초래할 가능성이 있어 국제적 차원의 환경문제로 대두되고 있다(나준기 등, 1997). 북미, 서유럽 등의 선진국뿐만 아니라 구 소련, 동유럽, 중국, 인도 등과 같은 개발도상

국에서도 그 피해가 심각한 것으로 조사되고 있다. 특히 남부 스칸디나비아지역, 유럽서부의 공업지대, 북미 동부지역의 경우 연료사용량이 많은 중공업 밀집지역으로 현재에도 pH4.0에 가까운 산성비가 빈번히 내리고 있으며 이들 지역에서는 산성비 문제가 국가간 분쟁을 유발해 복잡한 외교문제로 비화되기도 했었다(강창희 등, 1999). 산성비의 화학성분조사 및 오염원에 대한 연구는 약 20여년 동안 세계 각국의 중요한 과제로 활발히 수행되어 산성비의 주원인이 화석연료의 연소시 대기 중에 배출되는 황산화물 및 질소산화물인 것으로 밝혀졌다(나운기 등, 1997).

동북아시아에서는 인위적 발생원에 의하여 배출되는 SO₂의 연간 배출량은 11.5 × 10⁶ ton S로 이것은 산성강하물에 의해 심각한 생태계 피해를 초래한 유럽과 북미의 발생량인 16 × 10⁶ ton S와 12 × 10⁶ ton S에 큰 차이를 보이지 않는 것으로 밝혀졌다. 우리 나라의 경우 연간 배출량은 0.5 × 10⁶ ton S로 동북아시아의 4개국중 4.6%를 차지하며 이 지역 배출량의 87%를 차지하는 중국의 5% 수준이다. 또한 NO_x의 연간 배출량은 3.3 × 10⁶ ton N으로 동북아시아의 4개국중 8%를 점유하며 중국과 일본에서 각각 약 70%와 15%를 배출하는 것으로 나타났다(강공언 1999).

중국의 SO₂ 배출량은 지난 20년간 3배 이상 증가했으며 2020년에는 1990년에 비해 최대 3배정도 더 증가할 것으로 예측하고 있다(Carmichal et al., 1997). 중국이 이처럼 다량의 SO₂를 배출하고 있는 것은 아직도 연료의 76%를 석탄에 의존하고 있고 대부분 황 함량이 높은 저질 석탄을 사용하기 때문이다. 특히 중국의 동부 공업지대에서 발생된 다량의 SO₂는 편서풍을 타고 장거리 이동되어 한반도 지역강우의 산성화를 급속히 심화시킬 것으로 예상된다(강창희 등, 1999).

산성강하물에 대한 적절한 대책 및 정책수립을 위해서는 무엇보다도 빗물의 오염도에 대한 정확한 현황파악과 장기적인 경향분석이 중요하다. 이를 위해서는 산성비의 구성인자 등에 대한 지속적인 연구가 필요하다. 강우에 의한 에어로졸입자의 세정현상은 입자의 크기가 클수록 초기세정효과는 큰 것으로 알려져 있으며, 강우의 강도나 빗방울의 크기, 화학조성, 입자의 크기 등에 따라 현저히 차이를 낸다(박정호, 1996).

초기강우에 대한 세정효과와 우수의 조성을 파악하는 것은 산성비의 전체적인 특성을 이해하는데 기초적인 자료로 제공될 수 있으며, 또한 산성비에 대한 다수의

논문들이 국내에서 보고되고 있으나, 초기 및 후속강우에 대한 연구는 미흡한 실정이다. 초기강우는 강우초기의 산성 및 알칼리성 물질의 제거에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다.

따라서 본 조사연구에서는 우수를 1mm단위로 7mm 단계적으로 분별하여 채취, 7mm 이후의 강우는 전량 채취하여 각각의 산성의 정도와 양이온성분 즉 Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , NH_4^+ 및 음이온성분인 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 을 분석하여 우수의 화학적 특성 및 각 이온의 농도변화를 살펴보았다.

II. 이론적 고찰

1. 산성비의 정의 및 역사

산성비(acid precipitation 혹은 acid rain)는 대기 중에 대기오염물질 중 가스상 물질들이 구름에 유입되고 빗방울을 형성하는 과정에서 화학반응에 의해 황산, 질산, 염산 등의 물질이 생성되어 빗물이 산성화되어 발생된다.

순수한 물은 pH가 7로 중성이지만 빗물은 대기 중에 녹아 있는 이산화탄소(0.033%(330ppm))로 인해 탄산용액이 되어 pH가 5.6 정도인 약산이다. pH 5.6은 일종의 대기의 중성(Atmospheric neutral point)을 의미하며, 이산화탄소와 평형을 이루고 있는 순수한 물의 pH를 나타낸다.

그러나 실제로 미국 등의 선진국에서는 자연적으로 발생하는 물질들로 인한 영향을 고려하여 약 pH가 5.0 이하일 때를 산성비라고 간주하는 경우도 있다. 0.6 pH 단위의 감소는 자연적으로 배출된 산성 물질의 영향으로 이해되고 있으며, 따라서 보다 엄밀히 말하면 pH 5.0 이하의 비를 산성비라고 정의하는 것이 더 옳다는 견해도 있다.

영국의 화학자이자 기후학자인 Rober Angus Smith가 1872년 산업혁명 초기에 영국 맨체스터 지역에 내린 산성의 빗물을 표현하기 위해 이 용어를 처음 사용하였다. 20세기에 대기화학과 분석화학의 발달로 인하여 빗물의 산성도를 pH로 표현하기

시작하였으며 1948년 스웨덴의 Egner가 최초로 산성비 측정망을 설치·운영하였다.

1961년 스웨덴의 Svan Oden 등이 지표수 측정망을 운영하여 산성비의 원인이 대기오염물질의 장거리 이동임을 알아내고 빗물의 주요 이온과 산성도에 계절적 변화가 있음을 발표한 바 있다. 그의 주장에 근거하여 스웨덴은 1차 유엔환경회의에서 산성비에 대한 피해 영향을 제기하였으며 그 이후로 산성비는 범 지구적인 관심의 대상이 되는 용어로 부각되었다.

산업이 발달하고 인구가 증가함에 따라 이산화황(SO_2), 질소산화물(NO_x) 등의 대기오염물질이 대기 중으로 다량 배출되었고, 이렇게 배출된 대기오염물질은 산성비의 원인이 된다. 발생형태와 피해의 정도는 발생원과 원인물질, 기상조건 등에 따라 각기 다르게 나타나며, 이 중에서도 특히 발생원과 원인물질에 따라 달리 나타난다.

고정발생원에 의한 오염으로는 공장, 화력발전소 또는 사업장이나 건물 및 가정에 설치되어 있는 보일러, 소각로, 가열로 등 고정배출시설에서 발생하는 황산화물, 질소산화물, 염소가스 등에 의해 오염이 된다.

이동발생원에 의한 오염으로는 자동차, 항공기, 기차 등의 이동배출시설에서 배출되는 황산화물, 질소산화물, 탄화수소 등이 있다.

2. 산성비의 생성 메카니즘

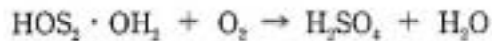
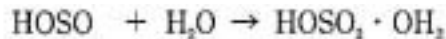
1) 황화합물

황의 일차오염물질은 주로 SO_2 , 즉 S(IV)형태로 배출되는데, SO_2 는 비교적 건성 강하에 의해 제거되지만 구름 등에는 쉽게 녹지 않는다. 그러나 SO_2 는 기체상, 수용액상 혹은 입자의 표면에서 일련의 물리·화학적 과정을 거쳐 S(VI)로 산화되어서, 보다 쉽게 구름이나 강수에 녹게 되고 이들을 산성화시킨다.

먼저 기체상의 반응은 광화학적 산화(Photochemical oxidation)반응, 반응성분자·원자·혹은 라디칼에 의한 산화반응 및 알켄과 오존이 반응하는 과정의 부반응 등을 포함한다. 그 중에서 대표적인 것은 OH 라디칼에 의한 산화반응으로 진행된다. 기체상 산화반응은 주로 OH에 의해서 일어나므로 광화학반응이 활발한 여름에 거

울보다 많이 일어나며 밤보다는 낮에 활발하게 일어난다.

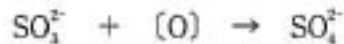
기체상의 이산화황은 황산으로 변환할 때 OH가 중요한 역할을 하고 있다.



액체상의 산화반응은 구름이나 안개 내에서 주로 일어나며 S(IV)의 산화반응 중 가장 중요한 과정이다. 그 생성 메카니즘은 다음과 같다.



용해된 S(IV)화합물은 H_2O_2 , O_3 , O_2 등 산화제에 의하여 산화반응이 진행된다.



위의 산화반응 중 H_2O_2 는 물에 잘 녹아서 반응에 의해 빠르게 소비된다. H_2O_2 에 의한 SO_2 의 산화반응은 빠른 속도로 진행되며 대기 중에 존재하는 H_2O_2 의 양이 전체반응을 제한하는 요소이다. H_2O_2 에 의한 산화반응은 3차 반응으로 pH가 감소하면 반응 속도는 증가하지만 SO_2 의 용해도를 감소시켜 결과적으로 pH에 무관하게 진행된다.

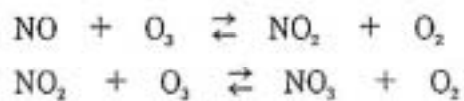
O_3 에 의한 산화반응은 자체제어(self-limiting)이어서 속도가 느리고 pH 4.5에서는 거의 일어나지 않는다. 따라서 O_3 에 의한 S(IV)화합물의 산화는 암모니아와 같은 중화제의 양에 따라 크게 좌우된다.

2) 질소화합물

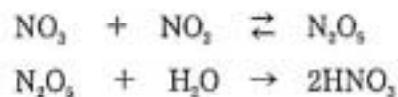
1차 오염물질은 NO와 NO_2 가스로 배출되는데 이들 모두를 NO_x 라고 하며, 여기에

질산(nitric acid)과 질산염입자(nitrate particles)들을 합하여 NO_y라고 칭한다. 대기 중 NO_x의 변환은 기체상 산화반응, 수용액상 산화반응 그리고 질산염형태의 에어로졸을 형성하는 과정 등 크게 3가지로 나눌 수 있으며 이 중에서 기체상 반응이 가장 중요한 과정의 하나이다.

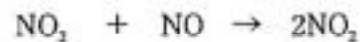
NO_x의 기체상 산화반응 중 O₃나 OH 라디칼과의 반응이 대표적이며, 먼저 O₃와 반응하여 NO₃ 라디칼을 만드는 반응은 다음과 같다.



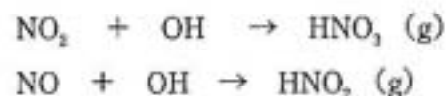
낮에는 NO₃가 쉽게 광분해 되지만 태양이 없는 밤에는 NO₃가 NO₂와 결합하여 무수 질산인 N₂O₅를 만든다.



반응하지 않고 남아있는 NO가 있을 경우 NO₃는 쉽게 대기 중에서 제거된다.

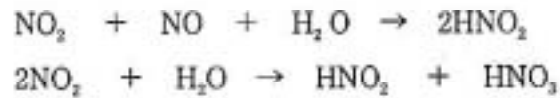


NO₂와 NO는 가스상에서 OH 라디칼과 반응하여 곧바로 기체상 HNO₃나 HNO₂로 산화되기도 한다.



이때 생성된 질산은 구름 등에 흡수되어 습성강하 하거나 곧바로 강하하고, 또는 NH₃와 반응하여 입자상의 질산암모늄을 형성하기도 한다. 질소 산화물들은 반응성 유기 라디칼 등과 함께 다양한 광화학 반응에 참여하여 PAN과 같은 유기질소화합물을 형성하기도 한다. NO_x의 수용액상 산화반응은 질소화합물 끼리 반응하거나

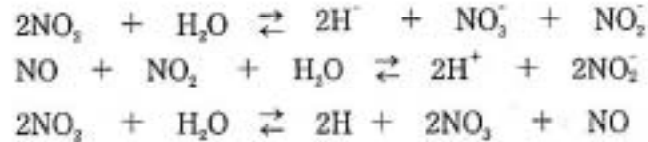
또는 H_2O_2 등의 산화제에 의해 산화되는 두 가지의 경로가 있다. 수용액상 질소 산화물간의 반응은 NO_2 와 NO 가 반응하여 HNO_2 와 HNO_3 를 형성하는 과정이다.



이때 생성된 HNO_3 은 용해도가 커서 구름이나 강수 중 질산이온의 주된 공급원이며, 반면 HNO_2 은 용해도가 낮아 위의 두 반응은 가스상 HNO_2 를 제공하는 중요한 과정으로 추정된다.

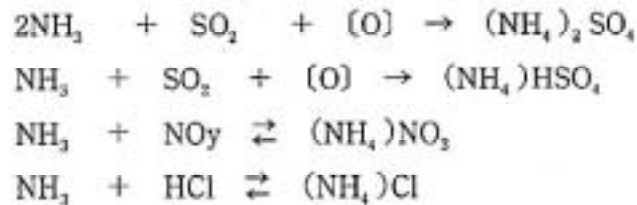


NO_2 가 액체상에서 아래와 같은 반응으로 질산이 생성된다.



3) 암모니아

암모니아가 대기중 산성가스와 반응하여 입자상 암모늄염을 형성한다



이렇게 변화된 입자상의 암모늄염은 강우나 구름에 의해 제거될 때까지 좀더 오래동안 대기 중에 머무를 수 있다.

3. 산성우가 미치는 영향

토양과 물에 미치는 영향으로는 토양의 산성화 및 영양분의 용출로 인하여 산림피해가 일어나며 유기물 분해 호흡 효소활성 등을 격감시킨다고 알려졌다.

토양이나 물의 pH가 낮아지면 인산이온의 용출이 어려워 알루미늄, 망간이온이 용해하기 쉬워지고, 산성토양은 생물이 필요로 하는 물질을 결핍시키고 유해물질을 과잉 축적된다. 호소수 등이 산성화에 의해 어패류의 감소와 중금속 용출에 의한 오염이 발생한다.

미국 뉴욕주에 있는 한 호수의 pH가 6.6~7.2이었던 것이 점차 3.9~5.8로 떨어져 물고기의 75%가 피해를 입었고 캐나다의 온타리오주의 많은 호수에서도 pH4.5가 되어 물고기와 플랑크톤의 생육이 곤란해졌다는 보고가 있다.

북유럽에서는 1960년대 후반에 있어 pH 4~5의 우수에 의해 산림의 성장이 2~7% 감소하고 산성화에 의해 호소수의 pH가 저하되어 많은 어류가 사멸하였다고 하며, 스웨덴에서도 곰팡이류의 균사가 호소바닥에 널리 퍼졌고 노르웨이에서도 산성화에 의해 금속류가 용출되어 물 속에 알루미늄이온 농도가 높아지는 등 피해가 있다는 많은 보고가 있다.

식물에 미치는 영향으로는 식물의 광합성 작용을 억제하여 엽록소와 잎 조직이 파괴되었고, 서독에서는 전 산림면적의 절반이상이 피해가 나타나 수목에 대한 피해만도 1년에 800만 \$, 농작물피해가 600만 \$이나 되는 것으로 알려져 있다.

유적 및 건축물 등에 미치는 영향으로는 대리석, 동상, 시멘트 건축물을 부식시키거나 철교와 같은 금속 구조물을 부식시키고 있다. 서독의 Cologne 성당, 런던의 Lincoln의 새김글씨 및 아름다운 동상이 산성비에 의해 육안으로 알아보기 힘들 정도로 사라져가고 있다.

4. 산성우 계산방법

1) 강우산도(pH)를 계산하는 방법

강우산도를 계산하는 방법은 다음 ①~④와 같이 수소이온농도와 pH를 이용하여

각각 산술적인 평균방법과 가중평균방법으로 계산하는 방법이 있으며, ④은 '98년부터 사용하는 방법으로서 산성강하물의 전체 플럭스(Flux)량에 주안점을 둔 방법으로 기존의 ① 식인 pH 평균에 비해 pH 값이 다소 낮게 표현되는 특징을 가지고 있다.

$$\text{① pH 평균} \quad \bar{pH} = \frac{\sum_{i=1}^n pH_i}{n}$$

$$\text{② pH 강수 가중평균} \quad \bar{pH}_w = \frac{\sum_{i=1}^n (pH_i \times w_i)}{\sum_{i=1}^n w_i}$$

$$\text{③ } [H^+] \text{ 평균} \quad \bar{pH} = -\log([H^+]) = \frac{\sum_{i=1}^n ([H^+]_i)}{n}$$

$$\text{④ } [H^+] \text{ [강수 가중평균} \quad \bar{pH}_w = -\log([H^+]) = \frac{\sum_{i=1}^n ([H^+]_i \times w_i)}{\sum_{i=1}^n w_i}$$

여기서, H^+ 는 수소이온농도, w_i 강수량, n 은 시료의 개수를 나타낸다.

2) 이론적인 전기전도도(ECcal) 계산 방법

전기전도도는 이온의 움직임 때문에 생기는 것으로, 모든 이온종의 농도를 전부 측정하였다면 이론적 전기전도도(ECcal)와 실제측정한 전기전도도(ECmeas)의 값은 일치하여야 한다. 즉 실제 측정된 전기전도도는 각 이온의 농도에 각각의 극한 몰전도도(limiting molar conductance)를 곱한 값의 합과 같아야 한다.

$$\Lambda = 1,000 \cdot EC/c \quad (c: \text{당량농도})$$

$$1,000 \cdot EC = \lambda H^+ \cdot [H^+] + \lambda NH_4^+ \cdot [NH_4^+] + \lambda Ca^{2+} \cdot [Ca^{2+}] + \\ \lambda Na^+ \cdot [Na^+] + \lambda K^+ \cdot [K^+] + \lambda Mg^{2+} \cdot [Mg^{2+}] + \\ \lambda SO_4^{2-} \cdot [SO_4^{2-}] + \lambda NO_3^- \cdot [NO_3^-] + \lambda Cl^- \cdot [Cl^-]$$

$$EC_{cal} = [349.8(H^+) + 73.6(NH_4^+) + 59.5(Ca^{2+}) + 50.1(Na^+) + 73.5(K^+) \\ + 53.1(Mg^{2+}) + 80.0(SO_4^{2-}) + 71.5(NO_3^-) + 76.4(Cl^-)] \cdot 10^{-3}$$

Table 1. Ionic properties at infinite dilution in aqueous solution at 25°C.

Ion	$\lambda^\circ, \text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{equiv}^{-1}$	gram equivalent
H ⁺	349.81	1
NH ₄ ⁺	73.55	18.04
1/2 Ca ²⁺	59.50	20.04
Na ⁺	50.10	22.97
K ⁺	73.50	39.1
1/2 Mg ²⁺	53.03	12.15
1/2 SO ₄ ²⁻	80.02	48.03
NO ₃ ⁻	71.46	62.01
Cl ⁻	76.35	76.35
1/2 CO ₃ ²⁻	72	30.01
SO ₃ ²⁻	72	40.03
HCO ₃ ⁻	44.50	61.02

Table 2. Ion quantity of 1kg in seawater (in case of salt 34.5).

Ion	g	m mol	Ion	g	m mol
Na ⁺	10.56	459.0	Cl ⁻	18.98	535.1
K ⁺	0.38	9.7	Br ⁻	0.065	0.81
Mg ²⁺	1.27	52.3	SO ₄ ²⁻	2.65	27.6
Ca ²⁺	0.40	10.0	HCO ₃ ⁻	0.14	2.35
Sr ²⁺	0.013	0.15	BO ₃ ⁻	0.026	0.44

3) 비해양유래성분(non sea salt : nss) 계산 방법

강수 중에는 인위적으로 기원한 이온성분이외에도 자연적으로 발생한 이온성분도 많이 포함되어 있으며, 강수의 산도를 낮추는 주요한 원인은 인간의 활동에 의한 인위적인 오염성분으로 알려져 있기 때문에 발생원의 구별이 필요하다. 특히 연안 지역의 강수에는 해양입자에 의한 기여가 크므로 해양기원성분(sea salt : ss)과 비해양기원성분(non sea salt : nss)으로 구분한다. 비해양기원성분은 가장 보편적으로 쓰이고 있는 Na⁺ 을 기준으로 하는 방법으로서 해수중의 Na⁺ 조성비를 이용하여 산출하며 강수 중에 포함된 Na⁺의 양은 모두 해양기원으로 보고 산출한다.

비해양기원 SO₄²⁻을 산출해 보면

$$\text{해양기원 ss- } [\text{SO}_4^{2-}] = 0.1201 + \text{강수중 } [\text{Na}^+]$$

$$\text{비해양기원 nss- } [\text{SO}_4^{2-}] = \text{강수중}[\text{SO}_4^{2-}] - \text{해양기원}[\text{SO}_4^{2-}]$$

비해양기원 Ca²⁺ 를 산출해 보면

$$\text{해양기원 ss- } [\text{Ca}^{2+}] = 0.0436 \times \text{강수중}[\text{Na}^+]$$

$$\text{비해양기원 nss- } [\text{Ca}^{2+}] = \text{강수중}[\text{Ca}^{2+}] - \text{해양기원} [\text{Ca}^{2+}]$$

일반적으로 Na⁺ 이온을 기준으로 하여 당량비를 많이 사용한다.

Table 3. Ion ratio in seawater.

	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
g equivalent	48	35.5	23	39.1	20	12.2
μg equivalent of seawater	55.2	535	459	9.72	20	104.1
equivalent ratio (ratio Na)	0.1201	1.1649	1	0.0212	0.0436	0.2281
g weight of seawater 1kg	2.65	18.98	10.56	0.38	0.40	1.27
weight ratio (ratio Na)	0.251	1.797	1	0.036	0.037	0.12

III. 실험방법

1. 강우 시료의 채취

우수의 시료채취 위치는 부산시 광안동에 위치한 보건환경연구원의 3층 옥상에서 채취하였다. 시료채취기간은 1999년 1월부터 10월까지이며, 우수의 특성을 구분하기 위하여 강우 1mm 단위별로 분별채취가 가능한 일본의 HORIBA社에서 시판되고 있는 강우분별 채취기를 이용하여 시료를 채취하였다. 그림1은 강우를 1mm 단계적으로 채취할 수 있는 우수채취기를 나타낸 것이며, 강우시에는 감지센서(얇은 휴지)에 빗물이 닿으면 스프링의 힘에 의해 자동적으로 뚜껑이 자동으로 열리도록 되어 있다. 매 강우 1mm 마다 5ml의 우수가 채취되도록 고안되어 있으며 분석에 필요한 적정의 시료 확보를 위해 2대를 동시에 시료채취에 이용하였다. 분별채취된 시료는 각각 합쳐진 후 실험실로 옮겨 시료의 일부를 사용하여 pH와 전기전도도를 측정하였고, pore size가 0.2 μm인 밀리포아 여과지로 여과한 후 밀봉시켜 4℃로 냉장 보관한 상태에서 양이온 및 음이온의 분석에 사용하였다.

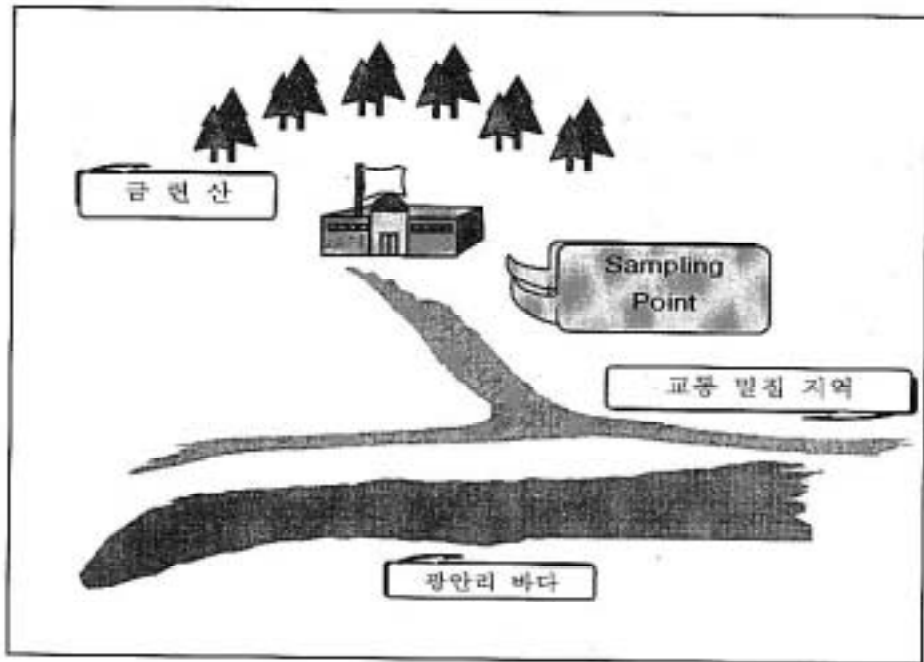


Fig.1 Sampling site.

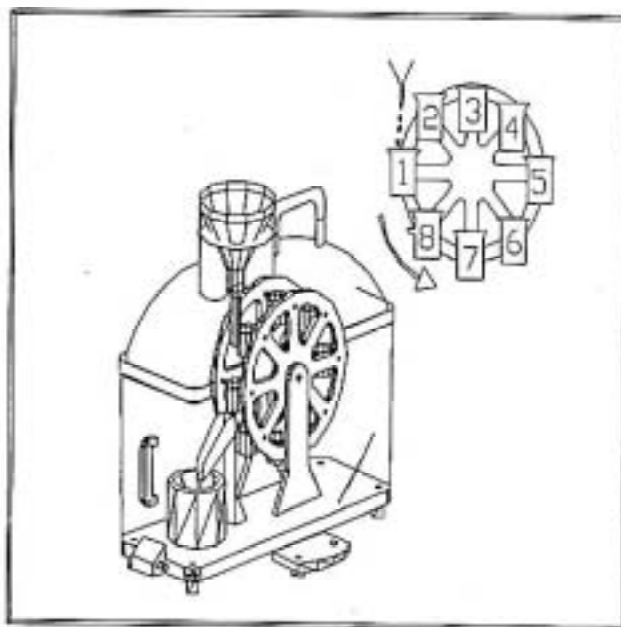


Fig. 2 Sampling apparatus

2. 강우시료의 분석

채취된 강우시료는 즉시 실험실로 옮겨 pH와 전기전도도를 측정하였고 pH는 HORIBA사의 B-212, 전기전도도는 Cole Parmer사 1500-20을 이용하였다. 음이온 각 성분의 농도는 이온크로마토그래피 (WATERS사 ILC-1 Conductivity Detector 431, Column IC-Pak™ Anion 4.6mm×5Cm)을 이용하여 분석하였고, NH_4^+ 이온은 흡광광도법(HP사 8452A Diode Array Spectrophotometer), Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} 이온은 원자흡광광도계 (Perkin Elmer사 Furnace 4100)를 이용하여 분석하였다.

본 연구에서는 각 강우량별로 총 200개 시료에 대한 분석결과를 토대로 자료해석을 실시하였다.

IV. 결과 및 고찰

1 강우에 따른 pH 및 전기전도도의 변화

그림 3은 초기 및 후속강우에 대한 pH 변화를 나타낸 것이다. 전체적으로 우수의 pH는 후속강우보다 초기강우(초기강우 1mm)가 높은 pH 값을 가지고 있으며, 초기강우의 평균 pH는 5.3 이었고, 후속강우는 4.4~4.7의 범위로 조사되었다. 초기강우가 후속강우에 비해 높은 pH를 나타내는 것은 비가 내리기 시작하는 초기에는 대기 중에 부유하는 각종 입자상 물질들이 존재하여 우수에 의한 세정효과(Wash Out)가 크게 나타나며(최금찬 등, 1998), 입자 중에 포함된 양이온에 의한 중화작용에서 기인된다. 계절적 특성으로는 일반적으로 겨울이 여름보다 난방이나 연료사용의 증가로 황산화물 및 질소산화물의 배출이 증가되어 pH 값이 낮을 것으로 추측되어지나 그러나, 본 조사에서는 겨울철에 오히려 pH가 높게 나타나 최금찬 등의 보고서와 일치한다. pH의 계절적 변화에 대해서는 뚜렷한 계절적인 특징을 찾기가 어려우며 봄, 여름, 가을 모두 pH 4.6으로 나타났다. 일본의 경우에서도 지방에 따라 겨울에 pH가 높거나 낮은 경우가 있는 것으로 알려져 있다(神奈川県公害센터,

1976, 1977. 愛知縣, 1977). pH의 변화가 보이지 않는 것은 강우초기의 대기조건, 강우강도, 대기 중에서 부유하고 있는 입자상물질의 농도 등에 영향을 받는 것으로 보이며 더 구체적인 연구가 필요하다. 초기강우의 경우 30%가 pH 5.6 이상의 비로 나타났으며, 후속강우의 경우 99%정도가 산성강우로 조사되었다.

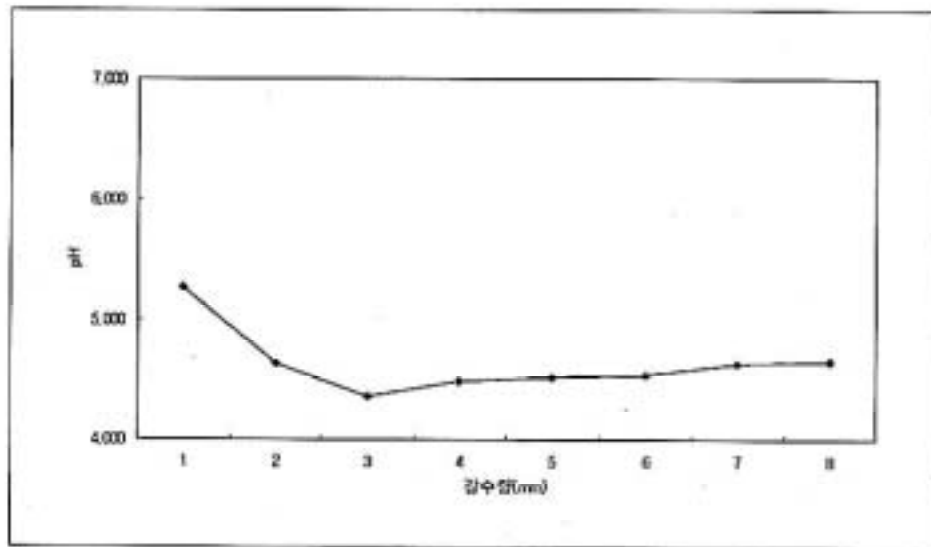


Fig. 3 pH variation with rainwater.

그림4, 5는 우수의 전기전도도와 pH와의 관계를 나타낸 것으로 오염의 정도가 높을수록 높은 전기전도도를 나타내며 초기강우의 경우 27~225 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 범위이며 평균 78 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 의 값을 나타내었다. 후속강우는 20~50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 의 범위로 초기강우에 비해 후속강우가 전기전도도가 낮게 나타났다. 초기강우가 전기전도도가 높게 나타나는 것은 강우초기에 용해도가 높은 기체상 물질이나 입자상물질이 빗방울에 쉽게 wash out 되기 때문인 것으로 사료된다.

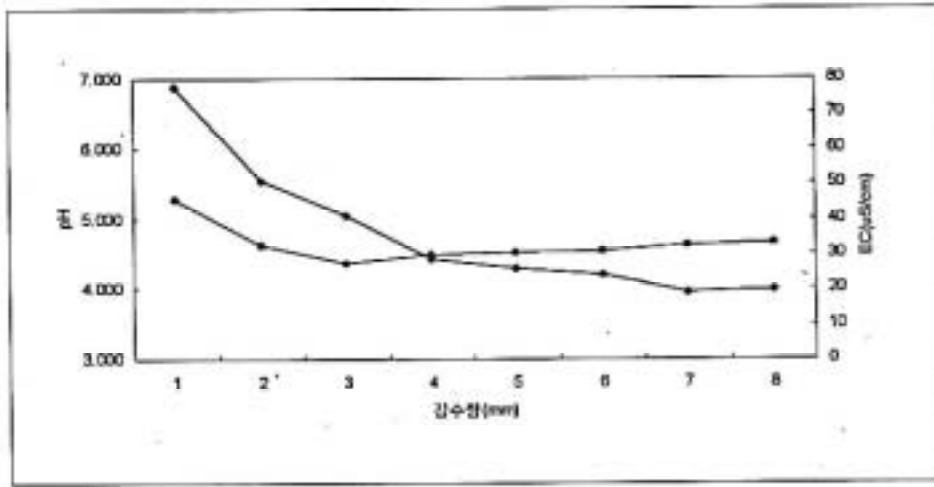


Fig. 4 pH, conductivity variation with rainwater.

초기강우시에 전기전도도는 pH가 높을수록 증가하는 경향이 있으나, 후속강우로 진행될수록 pH 약 4.0 부근에서 감소하는 경향을 나타낸다. 이 때의 우수는 많은 양의 이온성분들이 제거된 후이므로 전기전도도가 낮아지게 된다

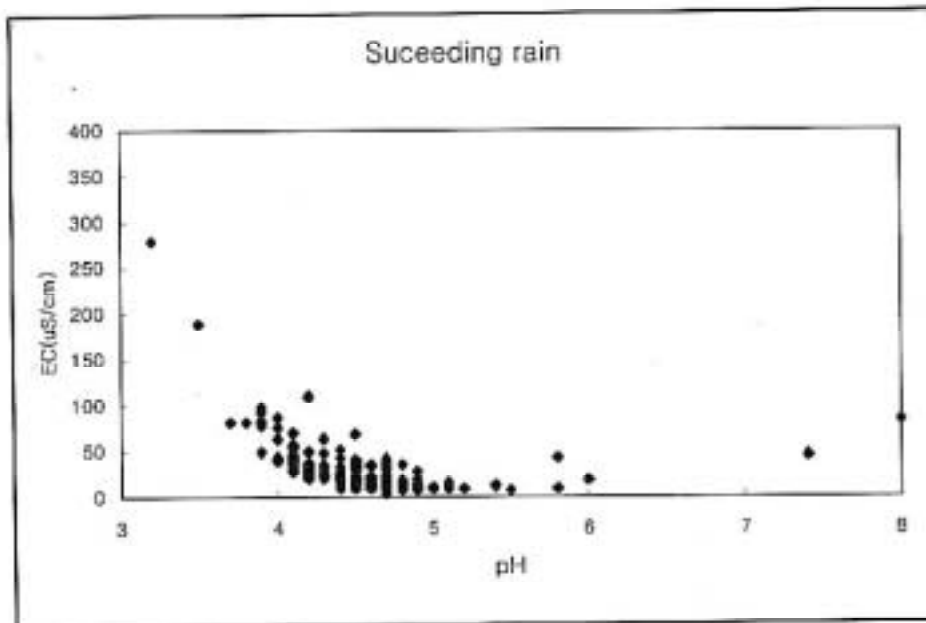


Fig. 5 pH tendency according with conductivity.

2. 강수량의 변화에 따른 이온성분의 농도변화

2) 음이온 성분

강수 중 SO_4^{2-} 의 원인 물질은 화석연료의 연소에서 배출되는 SO_2 가 대부분이지만, NO_3^- 의 원인 물질에는 화석연료의 연소뿐 아니라 자동차 배출가스가 주된 요인이라고 알려져 있다. 따라서 우리나라의 경우 자동차 배기가스에 의한 강수의 산성화 정도는 중국을 훨씬 능가하고, 일본과 유사하다고 한다.

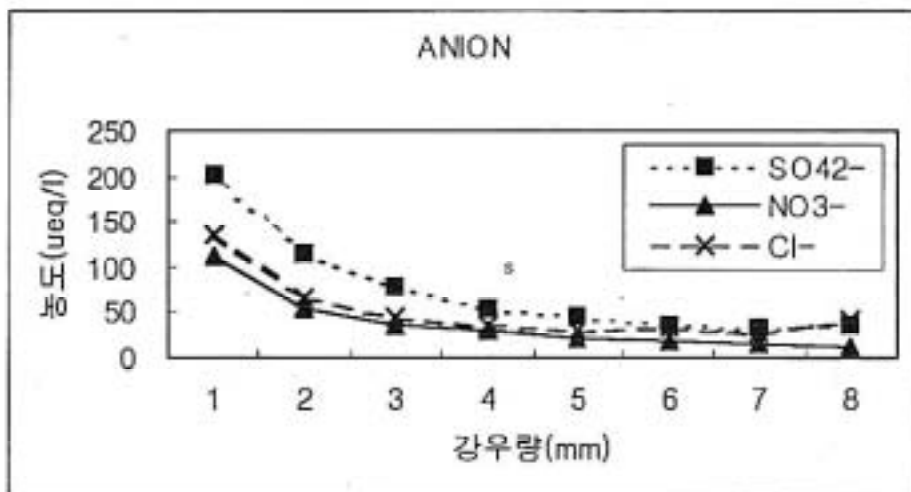


Fig. 6 Anion components tendency according with rainfall.

그림 6은 강수량변화에 따른 전체이온의 농도변화를 나타내었다. 1mm 이상의 강우에서 음이온 및 양이온 모두 급격한 변화를 보이고 있으며, 이것은 강우초기의 세정작용에 기인한다고 알려져 있다. 후속강우로 갈수록 양이온 및 음이온은 거의 제거되어 적게 존재하게 되고, 상대적으로 양이온에 비해 입경이 작은 음이온 성분이 지속적으로 제거되어 우수 증으로 세정됨을 의미한다. 동시에 음이온도 역시 강우 초기에 많이 제거되지만 강수량이 증가함에 따라 양이온이 제거되는 양만큼 급격한 감소는 보이지 않는다. 후속강우는 초기강우와는 달리 음이온의 영향을 많이 받으며,

음이온성분 등은 가스상이나 미세입자로 존재함으로 강우량이 증가함에도 지속적으로 세정되어 후속강우에 영향을 주는 것으로 볼 수 있다. 표 4에 강우별로 각 이온의 성분을 나타내었다.

황산이온의 경우 초기강우시 201.79 $\mu\text{eq}/\ell$ 에서 후속강우로 진행될수록 급격히 감소됨을 알 수 있었다. 질소산화물 및 염소이온도 같은 변화를 보였다.

계절적 특성으로는 일반적으로 겨울이 여름보다 난방이나 연료사용의 증가로 황산화물 및 질소산화물의 배출이 증가되어 황산이온, 질산이온 등이 증가할 것으로 추측되 그러나, 본 조사에서는 봄철에 오히려 높게 나타나며 이는 강우의 빈도가 봄철에 적기 때문인 것으로 사료된다. 음이온성분의 계절적 변화에 대해서는 뚜렷한 계절적인 특징을 찾기가 어려우며 봄, 가을에 오히려 절대량은 증가하였다.

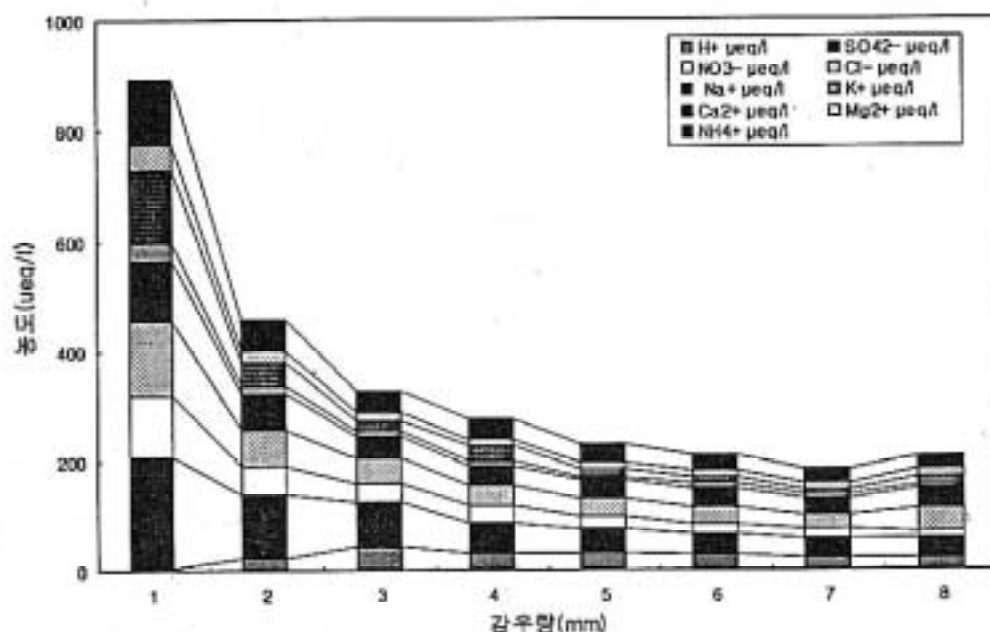


Fig. 7 Relationship between ion concentration and rainfall.

Table 4. Average data of precipitation.

precip. (mm)	frequency	pH	EC μ S/cm	SO ₄ ²⁻ μ eq/ℓ	NO ₃ ⁻ μ eq/ℓ	Cl ⁻ μ eq/ℓ	Na ⁺ μ eq/ℓ	K ⁺ μ eq/ℓ	Ca ²⁺ μ eq/ℓ	Mg ²⁺ μ eq/ℓ	NH ₄ ⁺ μ eq/ℓ	T-c/ T-a	ECcal	ECc/ ECm.
1	30	5.3	77.6	201.79	111.81	136.82	108.59	30.98	135.14	45.93	115.99	0.98	63.21	0.81
2	29	4.6	50.7	113.83	53.72	66.21	65.30	13.04	44.59	21.37	56.86	0.96	38.52	0.76
3	29	4.4	41.0	79.12	35.95	45.00	42.21	8.46	19.46	15.01	39.84	1.05	35.26	0.86
4	26	4.5	28.7	54.50	30.71	36.85	35.90	7.08	29.70	12.93	36.63	1.27	28.20	0.98
5	25	4.5	25.6	45.78	21.42	31.62	34.57	7.30	12.31	13.03	32.86	1.32	24.38	0.95
6	25	4.5	23.8	35.94	17.17	32.11	36.38	8.01	11.55	11.45	28.39	1.47	22.63	0.95
7	24	4.6	19.1	34.01	15.82	28.42	27.36	7.59	10.91	10.33	25.86	1.35	19.35	1.01
8	22	4.7	19.6	35.71	12.72	41.60	38.31	6.42	13.41	13.54	25.07	1.32	20.45	1.04

2) 양이온

한반도의 강수산도는 전형적인 산성비 지역에 비해 상당히 낮은 반면, 총 비례염 음이온의 농도는 비교 지역과 비슷한 수준으로 높은 것은 그만큼 다른 양이온의 성분유입이 많다는 것을 의미한다. 한반도와 일본 등 동북아 지역의 강수의 큰 특징중의 하나가 암모늄이온과 칼슘이온의 농도가 다른 비교 지역보다 현저히 높다는 것이다. 한반도의 강수 중 암모늄이온이 높은 것은 아시아지역의 암모니아 배출이 전 세계 다른 지역에 비해 현저히 많기 때문이며, 이 지역의 대기 중 암모니아 농도가 북미지역에 비해 10여 배 높다고 하는 사실과 잘 일치한다.

그림8에서 보는 바와 같이 후속강우에서는 양이온의 농도가 감소하고 있는 추세를 나타내고 있으며 이는, 강수량이 적은 초기에는 많은 양의 양이온이 우수 증으로 wash out 된 것을 의미한다. 후속강우로 갈수록 양이온은 거의 제거되어 적게 존재하게 되고, 상대적으로 양이온에 비해 입경이 작은 음이온 성분이 지속적으로 제거되어 우수 증으로 세정됨을 의미한다. 강우 초기의 경우에는 양이온성분이 많이 포함되어 있어, pH의 변화에 영향을 주는 요소임을 확인할 수 있었다.

양이온 중에서는 암모늄이온과 칼슘이온이 대부분을 점유하고 있고 전체적으로는 암모늄이온이 많은 양을 차지한다.

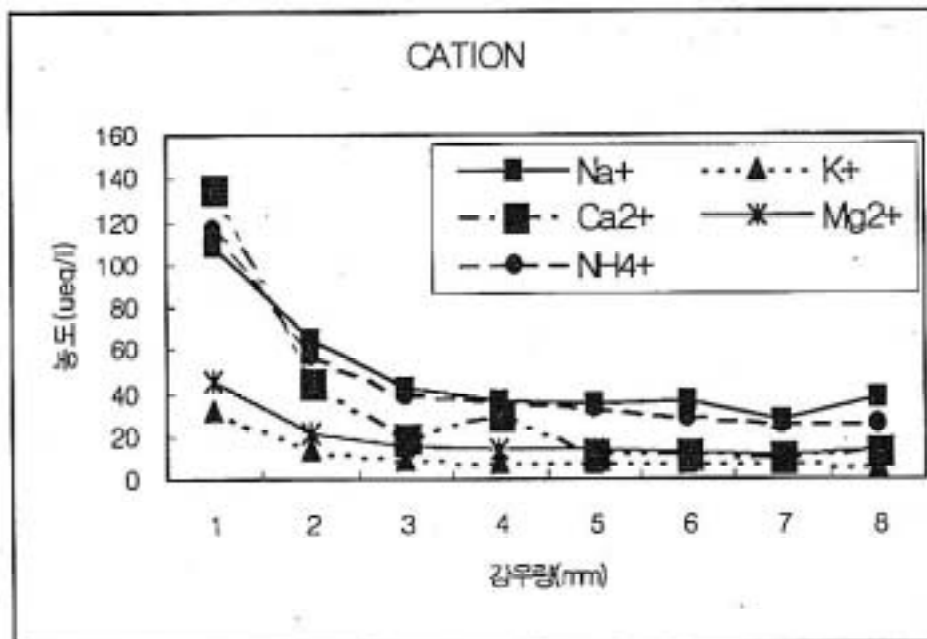


Fig. 8 Cation components tendency according with rainfall.

표5에서 보는 바와 같이 계절별로는 4월에 칼슘이온이 77.07 $\mu\text{eq}/\ell$ 로 다른 계절에 비해 약 2배 이상 높게 나타났으며, 이는 봄철이 갖는 특수성과 황사의 영향으로 사료된다.

암모늄이온은 초기강우시에 115.99 $\mu\text{eq}/\ell$ 으로 나타났으며 후속강우로 지속될수록 낮아지며 25~56 $\mu\text{eq}/\ell$ 의 범위이다. 특히 여름철에 전 계절에 비해 적게 나타났으며 이는 강우빈도에 의한 것으로 사료된다.

Table 5. Monthly average data of precipitation.

Month	H ⁺ μ eq/ℓ	SO ₄ ²⁻ μ eq/ℓ	NO ₃ ⁻ μ eq/ℓ	Cl ⁻ μ eq/ℓ	Na ⁺ μ eq/ℓ	K ⁺ μ eq/ℓ	Ca ²⁺ μ eq/ℓ	Mg ²⁺ μ eq/ℓ	NH ₄ ⁺ μ eq/ℓ	T-anion μ eq/ℓ	T-cation μ eq/ℓ	T-c /T-a -	ECcal μ S/cm	ECcal /ECmea -
1	9.84	50.8	37.25	36.45	34.57	6.85	22.14	7.25	16.56	124.49	97.22	0.78	18.11	0.85
2	18.30	71.79	35.84	29.86	27.11	6.18	24.05	6.84	57.42	137.50	139.91	1.02	24.82	1.25
3	27.38	73.60	30.27	72.04	62.14	7.69	30.68	19.40	48.10	175.90	195.40	1.11	33.21	1.00
4	8.58	150.04	73.36	84.81	66.14	17.87	77.07	29.91	60.27	308.20	256.83	0.83	41.74	0.81
5	52.08	86.64	49.56	46.94	34.44	9.63	34.29	15.84	46.30	183.13	192.58	1.05	41.00	0.84
6	25.70	67.67	43.96	39.59	29.90	14.77	36.75	17.14	46.06	151.22	170.32	1.13	29.64	0.84
7	24.55	103.15	42.85	48.69	67.76	18.19	31.07	20.33	37.69	194.69	199.58	1.03	34.05	0.69
8	27.03	42.46	16.42	17.97	49.50	10.52	13.60	15.48	42.84	76.86	158.97	2.07	23.44	0.99
9	18.84	69.30	17.95	125.29	87.98	17.92	28.62	32.72	32.93	212.55	219.02	1.03	34.58	0.72
10	28.18	87.45	43.52	46.62	55.88	2.94	104.36	17.36	87.32	177.60	296.04	1.67	40.10	0.94
11	32.55	38.54	26.10	52.23	49.55	1.49	25.51	10.25	86.60	116.87	205.95	1.76	31.35	1.02
Ave.	22.60	79.61	39.89	54.76	50.52	11.63	37.62	18.71	47.41	174.26	188.49	1.08	31.42	0.84

V. 결 론

부산지역에서 1999년 1월부터 11월까지 초기 및 후속강우에 대한 이온성분의 분석결과를 기초로 특성을 검토하였다.

1. 초기강우(1mm)에 많은 이온성분들이 우수에 의하여 세정되며, 특히 양이온성분이 강우초기에 세정효과가 크게 나타났다.
2. 강우량이 많을 때 세정효과가 림에도 불구하고 낮은 pH값을 나타낸다.
3. 초기강우의 평균 pH는 5.3이었고, 후속강우는 4.4~4.7의 범위였다.

이는 양이온성분이 많아 pH의 변화에 영향을 미친 것으로 사료된다.

4. 전기전도도는 초기강우시에 27~225 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 의 범위였고, 후속강우시에는 20~50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 의 범위였다.
5. 음이온의 경우는 초기강우보다는 후속강우의 영향을 많이 받는다.

참 고 문 헌

- 강공언, 이주희, 김희강 (1996) 서울지역 강수중 이온성분 분석자료의 해석, 한국기보전학회지 12(3), 323~332
- 강공언, 임재현, 김희강 (1997) 서울지역 강수산성도의 장기적인 경향 분석, 한국대기보전학회지 13(1), 9~18
- 강공언, 오인교, 김희강 (1999) 익산지역 강수의 계절별 산성도와 화학성상, 한국대기환경학회지 15(4), 393~402
- 강창희, 김원영, 홍상범, 이기호, 홍민선, 심상규 (1999) 청정 지역 강우의 분석: 1997-2998년 한라산 1100 고지와 제주도 강우의 특성 15(5), 555~566
- 구자공, 박경렬 (1993) 대전지역 산성강우의 화학적 특성에 관한 연구, 한국대기보전학회지 9(2), 147~153
- 권오영, 윤오섭 (1994) 산성 강하물의 화학적 성분에 관한 연구, 한국환경위생학회지, 20(2), 39~54
- 나춘기, 정재일 (1997) 전주시에서 채수된 강수의 화학적 조성, 한국대기보전학회지 13(5), 371~381
- 박정호, 외금찬, Mikio kasahara (1996) 강수에 의한 대기 에어로졸 입자의 세정특성, 한국대기보존학회지 12(4), 159~165
- 오길영, 양수인, 이완진 (1999) 목포, 여천지역 강수의 무기이온 성분농도와 거동에 관한 연구, 한국대기환경학회지 15(4), 385~392
- 최금찬, 김창환, 조정구, 박정호 (1998) 부산시 일부지역에 대한 초기 및 후속강우의 이온성분 특성, 한국대기보전학회지 14(4), 361~368