

## 산성강하물 조사

부산지역 산성강하물의 지속적인 모니터링을 통하여 대기환경정책의 기초자료로 활용하고 대기 오염물질 장거리 이동현상의 객관적 자료 확보

### 1. 조사개요

- 조사기간 : 2005년 1월 ~ 12월(연중 강우시)
- 조사지점 : 4개 지점(광복, 감전, 기장, 광안)

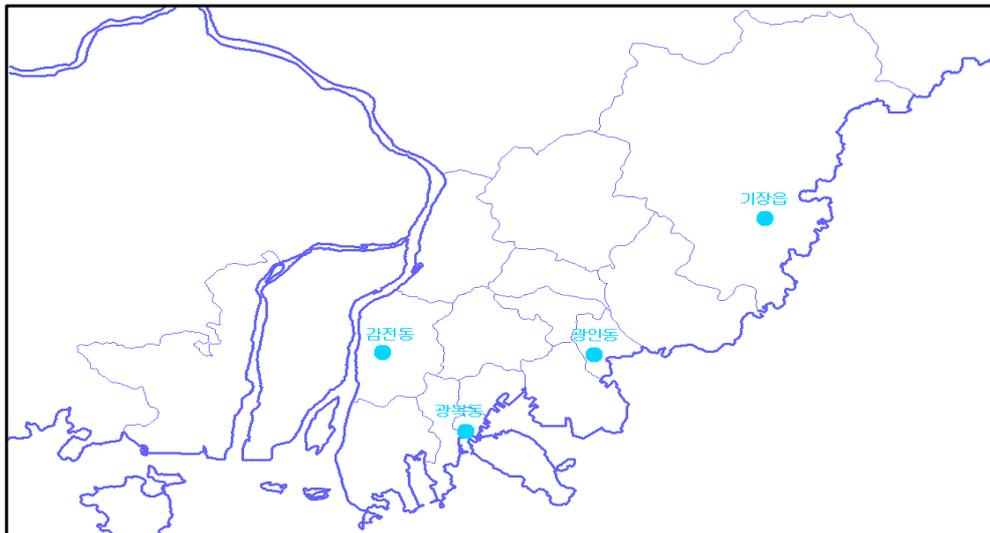


Fig. 1. Monitoring site of rainfall.

- 조사항목
  - ▷ 4개 지점(강우시, 자동측정) : pH, 강우량, 전기전도도 측정
  - ▷ 광안동 측정소(강수별, 수동 별도채취) : 이온성분 분석
- 조사내용 및 방법
  - ▷ 측정분석 정도관리(QA/QC)

강수시료의 화학적 분석과 함께 분석시료의 신뢰도를 높이기 위하여 이온균형과 전기 전도도를 검토하였으며 분석결과에 문제가 있다고 판단되는 시료에 대하여서는 재분석을 실시하여 결과를 확정하였다.

    - 이온균형(Ion Balance) 검토
    - 전하중성(Electroneutrality)의 원리는 강우 중에 존재하는 수용성 이온성분중 음이온과 양이온의 당량농도의 합이 서로 같다는 것을 의미하며 양이온 당량농도의 총합

을 C라 하고 음이온 당량농도의 총합을 A라 하면

$$C = [NH_4^+] + [Na^+] + [K^+] + [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] + [H^+]$$

$$A = [SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [Cl^-]$$

- 전기전도도(Ion Conductivity) 검토

수용액 중에서 측정 전기전도도 값(Measure Conductivity) 계산 전기 전도도 값(Calculated Conductivity)이 일치하여야 한다는 원리에 따라 해당 이온성분들의 당량 전도도를 이용하여 다음 식과 같이 계산한다.

$$EC_{cal} = \{ 349[H^+] + 73.6[NH_4^+] + 59.5[Ca^{2+}] + 50.1[Na^+] + 73.5[K^+] + 53.1[Mg^{2+}] + 80.0[SO_4^{2-}] + 71.5[NO_3^-] + 76.4[Cl^-] \} / 1000$$

Table 1. Equivalent weight of cation, anion and ionic equivalent conductivity

이온	g당량	이온 당량 전도도 $\lambda(\text{cm}^2 \cdot \text{S}_{int})$	이온	g당량	이온 당량 전도도 $\lambda(\text{cm}^2 \cdot \text{S}_{int})$
H <sup>+</sup>	1	349.8	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	48.03	80.02
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	18.04	73.55	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	62.01	71.46
Ca <sup>2+</sup>	20.04	59.50	Cl <sup>-</sup>	35.45	76.35
Na <sup>+</sup>	22.97	50.10	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	30.01	72
K <sup>+</sup>	39.10	73.50	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	40.03	72
Mg <sup>2+</sup>	12.15	53.03	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	61.02	44.50

▷ pH 및 강우량

광복동은 독일 EIGENBRODT社 NMO-191 측정기를 광안동, 기장읍, 감전동은 일본 AQUA社 RM-8300 산성강하물 자동측정기를 이용하여 pH 및 강우량, 전기전도도를 측정하였으며 측정된 pH는 강우량을 고려한 가중평균으로 나타내었고 다음 식을 이용하여 산출하였다.

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

▷ 이온성분 분석(광안동)

음이온 3개 성분인 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>와 양이온 5개 성분인 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>+</sup>, Mg<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>는 미국 DIONEX社 DX-120 이온크로마토그래피로 분석하였고 이온성분의 농도(C)는 강우량을 고려한 가중평균으로 구했다.

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

## 2. 조사결과

- 이온균형 및 전기전도도 검토
  - ▷ 이온균형(Ion Balance) 검토

강우 중 양이온과 음이온의 균형이 잘 이루어지지 않는다면 양이온이나 음이온성분 중 측정되지 않는 성분이 존재하거나 이온성분의 시료채취 시 또는 화학분석 시 오차가 개입되었다는 것을 의미하므로 이온성분 분석자료의 신뢰성을 평가하기 위하여 이온균형 검토는 필수적이다. 본 조사에서는 '05년도 채취된 강우시료에 대한 회기분석 및 상관성을 분석한 결과 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 국립환경연구원에서 전국을 대상으로 5년간 분석한 결과와 유사하였으며 기울기가 1.1485이며  $R^2$ 이 0.9601로 양이온과 음이온간의 이온균형은 비교적 양호한 관계를 나타내고 있다.

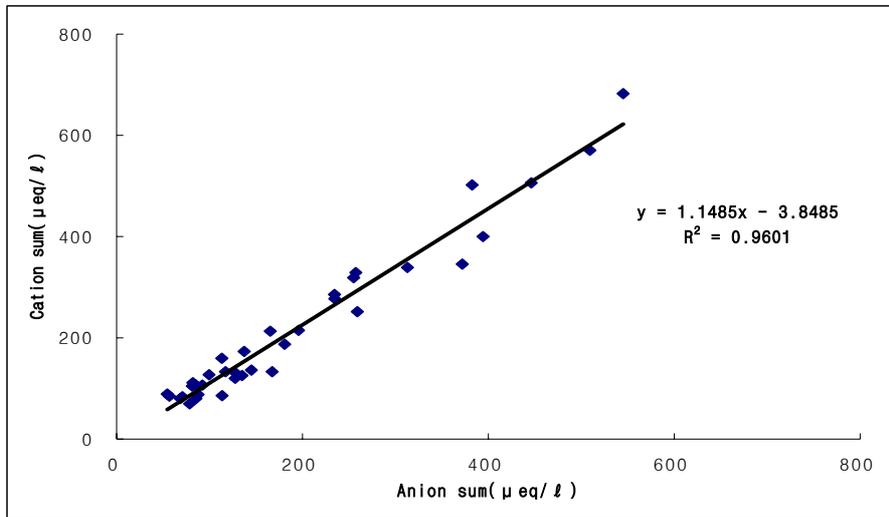


Fig. 2. Relationship between total cation and anion concentration.

- ▷ 전기전도도(Ion Conductivity) 검토

전기전도도는 일반적으로 저항의 역수로 정의되며 용액중의 이온의 세기를 신속하게 평가할 수 있는 항목으로서 각 이온의 당량전도도를 이용하여 계산된 전기전도도와 비교로서 이온성분의 분석결과를 평가할 수 있다. Fig. 3은 본 조사에 있어서의 계산 전기전도도(Calculated Conductivity)와 자동측정기를 통하여 측정 전기전도도(Measured Conductivity)에 대한 회기분석 및 상관성을 분석한 결과를 나타내고 있으며 기울기가 0.7673,  $R^2$ 이 0.8457로 국립환경연구원의 결과보다는 다소 상관도가 낮게 나타났으나 비교적 양호한 결과를 보이고 있다. 국립환경연구원의 경우 채취지점이 30여개나 되고 측정시료의 개수가 상대적으로 많아 양호한 결과산출이 용이할 것으로 판단되며, 우리원의 경우 측정 전기전도도의 값이 현장에서 순간 측정되는 값을 가중 평균값이라는 점에서 실험실에서 반복 측정되는 값과의 정확성에서 다소 차이를 보이는 것으로 판단할 수 있다.

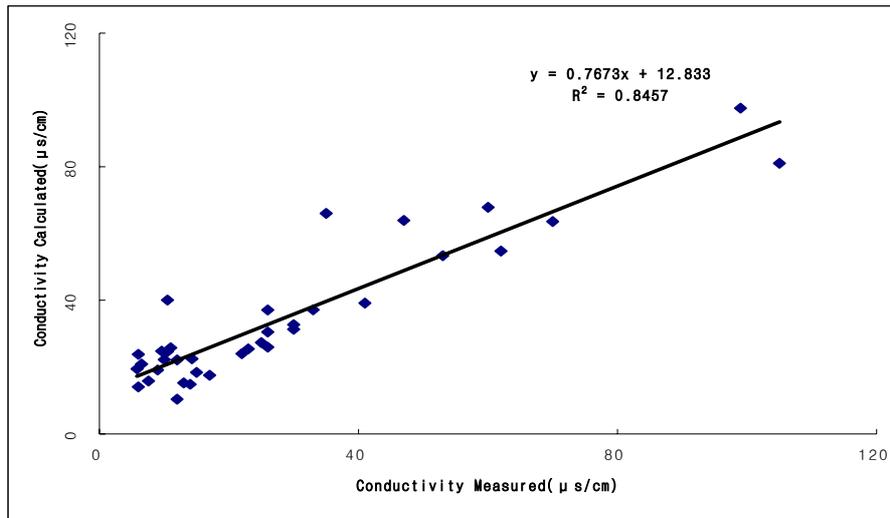


Fig. 3. Relationship between measured conductivity and calculated conductivity.

○ 강우량과 pH

▷ pH와 강우량과의 관계

강수의 화학적 특성에 영향을 미치는 대기 중의 오염물질들은 washout과 rainout에 의해서 강우 중에 흡착 또는 용해되어 pH 변화를 일으키게 되는데 그 변화 양상은 강우량과 밀접한 관계를 가진다. Fig. 4는 pH와 강우량의 관계를 나타낸 것으로 그림에 나타난 바와 같이 강우량이 적은 경우 pH값의 변화폭이 크다. 이는 측정지점의 지역적 또는 계절적 특성에 따라 대기 중에 존재하는 산성물질 및 알칼리성 물질들이 초기강우 시 강우의 세정효과(washout)에 의해 pH 결과에 많이 반영된 것으로 판단되며, 강수량이 많을수록 대체적으로 그 변화폭이 좁아지면서 거의 일정한 값을 나타내고 있는데 이는 많은 양의 강우 시에는 대기 중의 오염물질에 의한 pH 변화요인은 거의 없고 rainout에 의해 형성된 구름의 화학적 조성에 의한 pH 변화가 지배적으로 작용함을 알 수 있다.

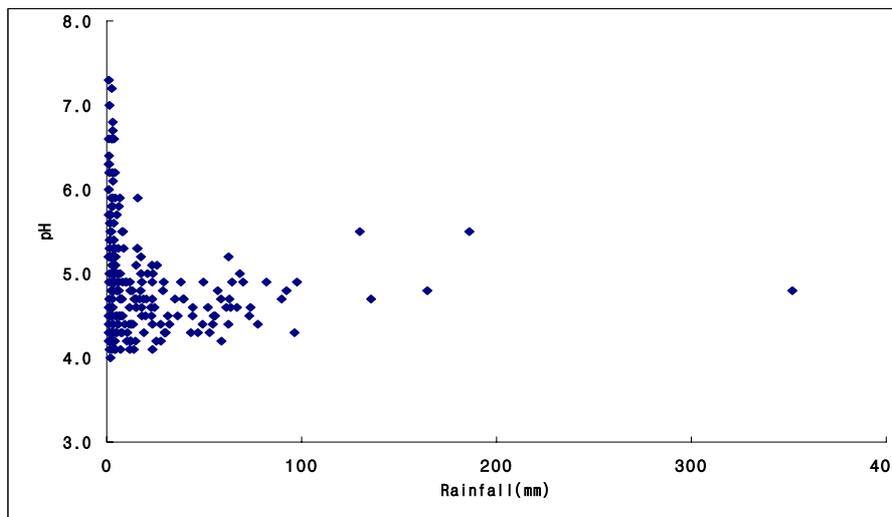


Fig. 4. Distribution of relation between pH and rainfall.

## ▷ pH별 강우빈도

Charlson과 Rodhe에 의하면  $\text{NH}_3$ 나  $\text{CaCO}_3$ 와 같은 염기성 화합물이 없는 곳에서 자연 기원 화합물에 의해 강우의 pH가 약 5.0이 될 수 있음을 보인 바 있고, Galloway에 의하면 인도양의 Amsterdam섬, 베네수엘라의 San Carlos, 버뮤다의 St. George's 등 도시지역에서 1,000km이상 떨어지고 화산으로부터 영향이 없는 전 지구적 배경지역에서 강우의 pH가 4.8~5.0의 값을 나타내고 있음을 보고하고 있다. 이와같은 연구 결과를 토대로 강우의 pH가 5.0 이하인 경우를 산성비로 정의해야 한다는 김만구 등 및 Seinfeld와 Pandis, 등의 국내외의 주장이 최근 설득력 있게 받아들여지고 있다. 이런 근거를 바탕으로 부산지역 '05년 강우 분포를 pH 5.0과 5.6으로 구분하여 이론적인 산성강우일수와 인위적인 오염에 의한 실질적인 산성강우 일수를 파악하고자 하였으며 Table 2, Fig. 5으로 나타내었다. 측정기간 중의 pH 분포는 총 유효 강우일은 80일이었으며 지점별 유효 강우일(강우량 1mm 이상)은 광안동 68일, 광복동 58일, 감전동 58일, 기장읍 63일 이었다. 총 247회 유효 강우일 중 5.6초과가 32회, 5.0~5.6가 50회, 5.0미만이 165회로 나타나 이론적 산성비라고 할 수 있는 5.6이하의 강우 비율은 전년도 91.3%에 비해 87.0%로 다소 낮게 나타났으며 인위적인 오염에 의한 실질적인 산성우라 할 수 있는 5.0미만의 강우 비율은 전년도 56.7%에 비해 66.8%로서 다소 높게 나타났었다.

Table 2. Rainfall day according to pH distribution

구간	광안	광복	감전	기장	계	
					일수	%
5.0 미만	43	53	33	36	165	66.8
5.0~5.6	14	4	12	20	50	20.2
5.6 초과	11	1	13	7	32	13.0
계	68	58	59	63	247	100

지점별로는 감전동 지점이 5.6초과 비율이 상대적으로 높게 나타났고 광복동 지점의 5.0미만 비율이 상대적으로 낮게 나타나 감전동 지역의 경우 초기 강우 시 주변 개활지가 인접하여 이로부터 유래하는 알칼리성 토양성분의 중화효과가 일부 작용한 결과라 추정된다.

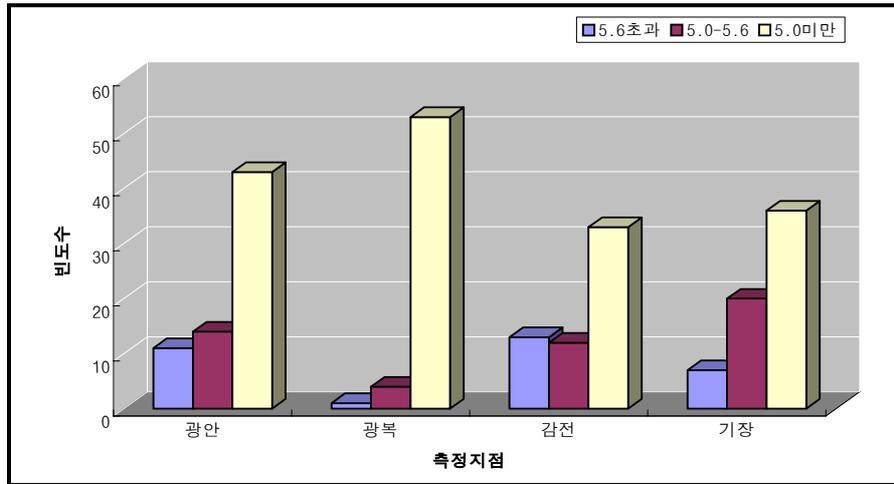


Fig. 5. Number of days according to pH distribution.

▷ 강우량 및 월평균 pH 변화

'05년도의 측정소별 누적강우량과 강우산도의 변화를 Table 3에 나타내었으며 강수의 pH를 이해하기 위해서는 누적강우량을 포함한 강우강도 및 Rainout과 Washout의 두 과정을 함께 해석하는 것이 필요하다. 특히 대기오염물질의 세정효과는 초기강우 1mm이내에서 크게 감소되며 강우강도나 우수물방울의 크기, 화학조성, 입자의 크기 등에 따라 현저한 차이를 나타내는 것으로 보고되고 있다. 각 측정소별 월평균 pH는 광안동이 4.4~6.7, 광복동 4.3~5.1, 감전동 4.3~7.3, 기장읍 4.7~4.9의 분포를 나타내고 있으며 전체적으로 6월에 광복동, 8월에 감전동지점에서 4.3으로 최저를 기록했으며 1월에 감전동에서 7.3으로 최고를 나타냈다.

Table 3. Monthly mean pH and cumulative rainfall

월별	광안동		광복동		감전동		기장읍	
	pH	강우량 (mm)						
1월	6.7	10.8	4.6	4.4	7.3	1.0	4.8	13.1
2월	5.3	24.6	4.7	19.4	4.8	10.5	4.9	25.8
3월	4.7	130.1	4.4	38.3	4.4	75.7	4.7	120.4
4월	4.9	100.7	4.7	93.5	4.5	117.0	4.7	79.0
5월	4.4	115.7	4.4	129.5	4.6	135.3	4.8	112.3
6월	4.6	113.5	4.3	105.8	4.9	128.3	4.7	125.6
7월	4.5	253.6	4.5	234.2	4.6	429.9	4.7	258.6
8월	4.7	138.5	4.4	129.9	4.3	229.5	4.7	323.6
9월	5.3	200.1	5.1	142.9	4.7	147.4	4.8	370.5
10월	5.0	18.6	4.6	8.5	4.7	13.3	4.9	2.3
11월	4.7	29.5	4.6	9.4	5.4	6.7	-	-
년평균	4.7	1135.7	4.5	915.8	4.5	1294.6	4.7	1431.2

월 강우량은 7월에 최고, 1월에 최저치를 나타내었고 1월의 광안동과 감전동은 강우강도와 강우빈도가 적어 대기 중에 부유하고 있는 알칼리성 토양입자의 Washout기구가 주로 작용한 것으로 판단되며, 강우량이 많은 하절기에는 pH가 약 4.5~4.7의 범위를 보이고 있어 초기강우(2mm)시 산성 중화작용에 기여하는 입자상 알칼리성 물질( $Ca^{2+}$ ,  $NH_4^+$  등)이 먼저 제거 되고 이후 가스상 산성물질( $SO_4$ ,  $NO_3$  등)이 강우의 pH 저하에 기여한다는 강우의 세정특성을 다룬 타 연구 결과와 비교적 잘 일치하고 있다.

▷ 연평균 pH 변화

'94년부터 부산지역의 연평균 pH 변화추이를 Table 4과 Fig. 6에 나타 내었다. 감전동은 '97년 pH 3.6으로 가장 낮았으며 2000년 pH 5.3으로 가장 높았고 광복동은 '94년, '99년, '02년 '05년에 pH 4.5로 낮았고 '96~'98년 pH 4.9로 높았다. 광안동의 경우 '94년 pH 4.5로 낮았으며 '98년 6.3으로 높았고 기장읍은 '02년 pH 4.6으로 낮았으며 '96과 '97년에 5.1로 높았다.

Table 4. Annual mean pH at each site

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
2004년	4.9	4.8	4.8	4.9
2005년	4.5	4.5	4.7	4.7

'05년도 부산지역 4개 지점에서 측정한 연평균 pH는 4.6였으며 지점별로는 4.5~4.7의 분포를 나타내었고 전반적으로 전년에 비해 0.1~0.4 정도 하락하였으며 특히 감전동의 하락 폭이 가장 크게 나타났다.

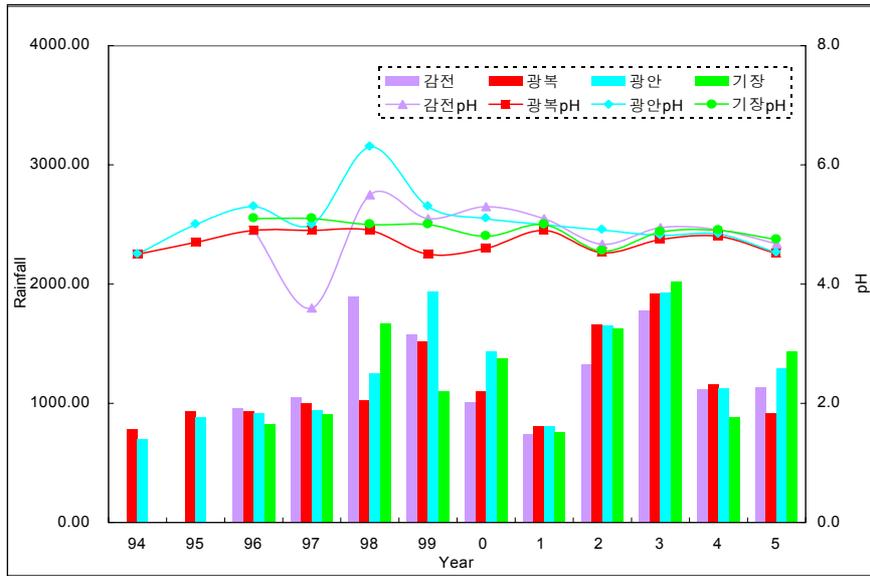


Fig. 6. Tendency of annual mean pH and rainfall at each site.

▷ 주요 도시 pH (2004년)

환경부는 산성강하물의 침적량을 파악하기 위해 80~100Km 격자체제를 가산하여 전국적으로 32개소의 산성강하물 측정소를 설치·운영하고 있다. Table 5는 주요도시의 '04년 강수량 가중 연평균 pH를 나타낸 것으로 한반도 지역에 대한 평균은 4.9이었으며 우리원에서 조사한 4개 지점의 평균도 4.9로 나타나 유사한 결과를 나타내고 있다. 주요도시의 지역별 pH는 4.5~5.3 범위로 지역에 따라 다소 차이를 나타내 지역의 특성에 따른 차이로 판단하고 있으며 부산지역의 환경부 조사지점인 덕천동 site는 5.0으로서 한반도 평균 4.9에 비해 다소 높은 pH를 나타내었다.

Table 5. pH value of major city in Korea. 2004

No.	Site	pH	No.	Site	pH
1	Seoul(bulkwang)	4.5	5	Busan(Deokcheon)	5.0
2	Incheon(Guwol)	4.7	6	Kwangju(Nongseong)	5.2
3	Daejeon(Guseong)	4.8	7	Jeju(Gosan)	4.7
4	Daegu(Jisan)	5.3		Korea Average	4.9

○ 광안동 측정소 이온성분 분석

▷ 이온성분 농도

광안동 지역의 이온성분 분석은 2001년 하반기부터 실시하여 왔으며 연간 가중평균 농도를 Table 6에 나타내었다. '05년의 일 강수별 이온분석 결과를 검토하여 이온균형이 심하게 차이가 나는 6월의 분석결과를 제외하고 산출하였으며 음이온 성분의 년 가중평균은  $SO_4^{2-}$ 가 2.761 mg/L,  $NO_3^-$  1.561 mg/L 및  $Cl^-$  0.791 mg/L로서  $SO_4^{2-} >$

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> 의 순서로 나타났으며, 양이온 성분은 Na<sup>+</sup>이 0.654 mg/L, K<sup>+</sup> 0.087 mg/L, Ca<sup>2+</sup> 0.592 mg/L, Mg<sup>2+</sup> 0.114 mg/L, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 0.576 mg/L로서 Na<sup>+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup> 의 순서로 나타났다. '04년과 비교하여 '05년의 경우 해수 중의 함량이 높은 Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup> 및 Mg<sup>2+</sup>성분이 2배 이상 뚜렷한 감소를 보였으며 이는 '05년 강우가 '04년에 비하여 전체적으로 해염의 영향이 적게 작용한 것으로 추정된다.

Table 6. Annual average of ionic concentration and rainfall

년도별	강우량 (mm)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)
2001	470.4	3.021	1.710	2.320	1.340	0.354	0.745	0.235	0.520
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
2004	1125.9	2.033	1.092	1.837	1.274	0.207	0.322	0.286	0.101
2005	1135.7	2.761	1.561	0.791	0.654	0.087	0.592	0.114	0.576

▷ 구간별 pH와 이온성분

강우의 pH변화에 따른 이온성분간의 상관관계를 분석하고자 강우별 이온성분을 당량 이온 농도로 환산한 평균과 pH를 5.6초과, 5.0~5.6, 5.0미만의 구간별로 정리하였다. Fig. 7에 나타난 바와 같이 음이온 성분의 경우 pH 5.6 초과 구간에서의 Cl<sup>-</sup> 이온의 증가가, 양이온 성분의 경우는 Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 이온의 증가가 두드러지게 나타났다. 이들 이온의 경우 pH 증가에 많은 영향을 미치는 이온성분임을 알 수 있으며 또한 해염의 주성분이 이들 이온임으로 부산지역의 경우 해염의 영향이 pH 변동요인과 직접적인 관련이 있는 것으로 판단된다.

< 음이온 >

< 양이온 >

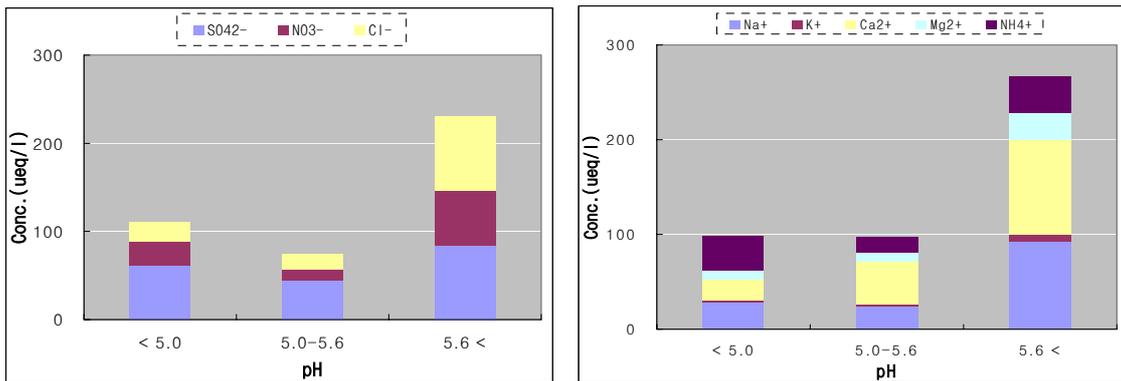


Fig. 7. Variation of ion equivalent concentration on pH distribution.

pH 증가 원인은 이온 비율로 보면 더욱 확연히 드러나고 있는데 일반적으로 pH 증가의 원인물질로 알려진 Ca<sup>2+</sup> 이온과 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온의 높은 상관성이 기대되었으나 Ca<sup>2+</sup> 이온의 상관성은 뚜렷하게 나타나지 않고 오히려 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온은 비율이 감소하고 있는 반면, Cl<sup>-</sup> 이온과 Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 이온의 비율은 비교적 뚜렷하게 증가되는 것으로 나타나고 있어 부산 지역 산성강우의 빈도를 결정하는데 해염의 영향이 지배적으로 작용함을 알 수 있다.

Table 7. Ratio of ion equivalent on pH distribution.

pH 구간별	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
5.0 미만	54.9	25.1	20.0	28.4	2.2	23.3	9.0	37.2
5.0 ~ 5.6	59.1	17.8	23.0	25.2	2.1	45.9	9.7	17.0
5.6 초과	36.2	27.2	36.6	34.9	2.5	37.7	10.7	14.3

▷ 이온성분의 상관도 분석

강우 중에 함유된 주요 이온성분 간의 상호관계 파악은 산성강우 형성의 인과관계를 추정하는데 필요한 과정으로써 일반적으로 상관 분석을 통하여 행해진다. Table 8 은 '05년 광안리 지점에서 채취된 강우의 상관분석 결과를 나타낸 것으로 pH는 산성원인 물질로 알려진 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온과는 상관계수가 낮게 나타난 반면 Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>의 상관계수가 높게 나타나 해안에 위치한 부산지역의 특징이 일부 반영되고 있으며 특히 pH 상승과 관련이 있는 것으로 알려진 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온이 음의 상관성을 나타내 다소 의외의 결과를 나타냈다. 또한 강우량과 측정 이온성분과의 상관관계는 전 이온성분과 음의 상관관계를 가졌으며 음이온 중에서는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 양이온 성분에서는 Mg<sup>2+</sup> 이온과는 상관계수가 높아 강우량이 많을수록 이들 이온의 감소는 다른 이온 성분보다 상대적으로 두드러지게 나타났다. 강우시 세정되는 이온의 존재 형태를 추정하고자 각각의 양이온 성분과 상대적으로 상관계수가 높은 음이온의 상관계수를 비교해 보면 Na<sup>+</sup>는 Cl<sup>-</sup> 이온과 K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온과 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온과 상관도가 높게 나타나 나트륨이온은 염화물 형태로 칼륨, 칼슘, 마그네슘은 질산염 형태로 암모늄은 황산염 형태로 빗물에 의해 세정될 확률이 높은 것으로 추정할 수 있다.

Table 8. Correlation coefficient among the measured factor

	pH	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	강우량
pH	1									
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0.127	1								
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.292	0.753	1							
Cl <sup>-</sup>	0.550	0.375	0.604	1						
Na <sup>+</sup>	0.453	0.457	0.637	0.947	1					
K <sup>+</sup>	0.462	0.493	0.684	0.622	0.611	1				
Ca <sup>2+</sup>	0.409	0.759	0.873	0.650	0.639	0.708	1			
Mg <sup>2+</sup>	0.392	0.629	0.837	0.834	0.915	0.626	0.780	1		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0.116	0.839	0.820	0.350	0.443	0.539	0.625	0.632	1	
강우량	-0.106	-0.412	-0.485	-0.411	-0.435	-0.398	-0.397	-0.461	-0.326	1

▷ 이온성분 침적량

강우에 의한 연간 이온성분 침적량은 가중 연평균농도에 연간 강우량을 곱하여 산출하였으며 산정된 광안동 지점의 연간 이온성분 침적량은 총 음이온이 5.807 gm<sup>2</sup>yr<sup>-1</sup> 및 총 양이온이 2.297 gm<sup>2</sup>yr<sup>-1</sup>로 나타나 국립환경과학원에서 '04년 조사한 음이온/양이온 비율

과 유사한 결과를 나타내었다.

각 성분별 연간 침적량을 살펴보면 음이온 성분은  $\text{SO}_4^{2-}$ 이  $3.136 \text{ gm}^2\text{yr}^{-1}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 이  $1.773 \text{ gm}^2\text{yr}^{-1}$  및  $\text{Cl}^-$ 이  $0.898 \text{ gm}^2\text{yr}^{-1}$ 였고, 양이온 성분은  $\text{Na}^+$ 이  $0.743 \text{ gm}^2\text{yr}^{-1}$ ,  $\text{K}^+$ 이  $0.099 \text{ gm}^2\text{yr}^{-1}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 이  $0.672 \text{ gm}^2\text{yr}^{-1}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 이  $0.129 \text{ gm}^2\text{yr}^{-1}$ ,  $\text{NH}_4^+$   $0.654 \text{ gm}^2\text{yr}^{-1}$ 로 나타났다.

#### ▷ 비해염 기원 이온성분

강우의 화학적 특성을 좌우하는 요인으로는 크게 인위적인 요인과 자연적인 요인으로 구분할 수 있는데 우리나라와 같이 해안에 접한 지역에서는 해염의 영향이 상당량 차지한다. 산성강하물의 침적 특성에 대한 정확한 해석을 위해서는 해염기원을 제외한 성분, 즉 비해염 기원 이온성분 침적량을 산출할 필요가 있다. 이온성분의 비해염 기원은 nss(non sea salt)로 표시하는데 강우중의  $\text{Na}^+$ 성분이 인위적인 발생원 및 토양성분 등에 의한 발생을 무시할 수 있다고 가정하면  $\text{Na}^+$ 를 해염기원에 의한 지표물질(Indicator)로 가정하여 산출한다. 2005년 광안동 지점의 연평균 비해염 기원 주요 이온 성분 농도는 음이온 성분중  $\text{SO}_4^{2-}$   $2.597 \text{ mg/L}$ , 양이온 성분중  $\text{Ca}^{2+}$ 가  $0.567 \text{ mg/L}$ 로 나타나 전년의 비해염 기원 85%보다 훨씬 증가한 95%로 나타나 국립환경과학원의 한반도지역 평균값과 유사한 결과를 나타내 2005년 부산지역의 강우는 지역적인 영향보다는 광역적인 영향이 지배적으로 작용한 것으로 판단된다.

### 3. 평가

- 총 유효 강우일은 80일이었으며 유효 측정수는 광안동 68일, 광복동 58일, 감전동 59일, 기장읍 63일이었다. 전체적으로 5.6초과가 32회, 5.0~5.6이 50회, 5.0미만이 165회로 나타나 5.6이하의 산성비 강수비율은 87.0%, 5.0미만의 강수비율은 66.8%이었다.
- 2005년도 부산시의 강우 평균 pH는 4.6이었으며 전년에 비해 지점별로 0.1~0.4 정도 감소하였다. 월평균 pH 분포는 4.3~7.3으로서 특히 1월 강우 pH가 가장 높았으며 그 원인은 강우량과 강우빈도가 적어 Washout현상이 주로 작용한 것으로 판단된다.
- 이온성분 결과 연평균 음이온 성분은  $\text{SO}_4^{2-}$ 가  $2.761 \text{ mg/L}$ ,  $\text{NO}_3^-$   $1.561 \text{ mg/L}$  및  $\text{Cl}^-$   $0.791 \text{ mg/L}$ 로서  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 의 순이었고 양이온 성분은  $\text{Na}^+$ 가  $0.654 \text{ mg/L}$ ,  $\text{K}^+$   $0.087 \text{ mg/L}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$   $0.592 \text{ mg/L}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$   $0.114 \text{ mg/L}$ ,  $\text{NH}_4^+$   $0.576 \text{ mg/L}$ 로서  $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$  순서로 나타났다.
- pH 구간에 따른 이온성분의 농도변화는 해염의 주성분으로 알려진  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 의 농도변화가 높은 상관성을 나타내 부산지역의 산성강우 빈도를 결정하는데 있어 해염에 의한 영향이 지배적으로 작용하는 것으로 판단된다.
- 각 이온의 상관도 분석 결과  $\text{Na}^+$ 는 염화물 형태로  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 는 질산염,  $\text{NH}_4^+$ 는 황산염의 형태로 빗물에 세정될 확률이 높은 것으로 추정된다.
- 이온성분의 연간 침적량을 살펴보면 음이온성분은  $\text{SO}_4^{2-}$ 가  $3.136 \text{ gm}^2\text{yr}^{-1}$ ,  $\text{NO}_3^-$   $1.773 \text{ gm}^2\text{yr}^{-1}$  및  $\text{Cl}^-$   $0.898 \text{ gm}^2\text{yr}^{-1}$ 였으며 양이온은  $\text{Na}^+$ 가  $0.743 \text{ gm}^2\text{yr}^{-1}$ ,  $\text{K}^+$   $0.099 \text{ gm}^2\text{yr}^{-1}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$   $0.672 \text{ gm}^2\text{yr}^{-1}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$   $0.129 \text{ gm}^2\text{yr}^{-1}$ ,  $\text{NH}_4^+$   $0.654 \text{ gm}^2\text{yr}^{-1}$ 로 나타났다.
- 비해염 기원 이온성분의 비율이 전년 85%에 비해 약 10% 증가한 95%로 나타나 예년과는 달리 지역적인 영향보다 광역적인 영향이 지배적으로 작용한 것으로 판단된다.