

## 산성강하물 조사

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

### 1. 조사개요

- 조사기간 : 2006년 1월~12월(연중 강우시)
- 조사목적 : 부산지역 산성강하물의 지속적인 모니터링으로 산성강하물의 특성을 파악하여 대기 환경개선의 기초 자료로 활용하고 대기오염물질 장거리 이동 현상의 객관적 자료 확보
- 조사지점 : 4개 지점(광복, 감전, 기장, 광안)

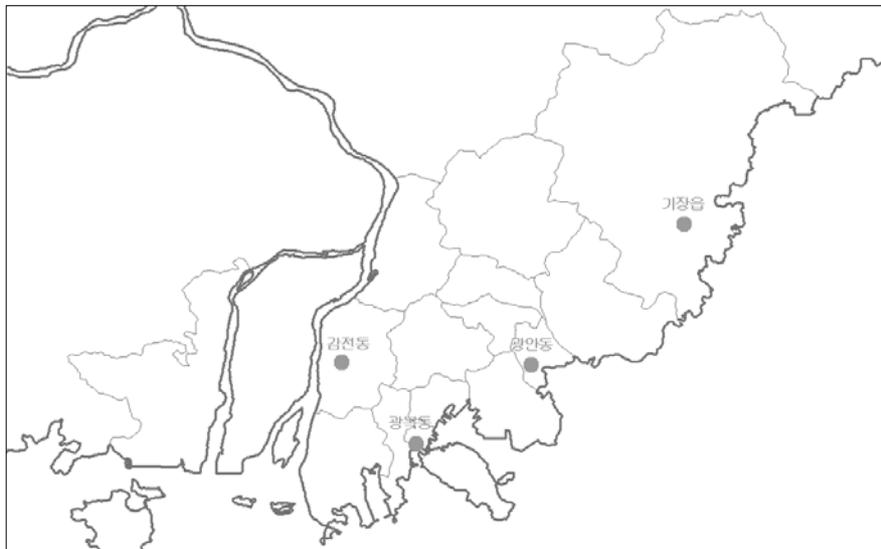


그림 1. 산성강하물 조사지점.

### 2. 조사방법

- 조사항목 및 시료채취 방법 : 6월부터 조사항목 및 시료채취 방법 변경
- 1월 ~ 5월 :
  - ▷ 채취주기 : 일 강수별 분석 자동채취 후 분석
  - ▷ 광안지점 : pH, 강우량, 전기전도도,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^-$
  - ▷ 광복, 감전, 기장지점 : pH, 강우량, 전기전도도

○ 6월 ~ 12월 :

- ▷ 채취주기 : 주간별 강수 수동채취 후 분석
- ▷ 4개지점(전지점) : pH, 전기전도도,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^-$
- ▷ 강우량 : 기상청 AWS 자료 참조
- ※ 변경사유 : 환경부 분석방법 준용 및 장비 노후로 인한 측정불량 보완

□ 분석방법

○ pH 및 전기전도도

광복동은 독일 EIGENBRODT社 NMO-191 측정기를, 광안동, 감전동, 기장읍은 일본 AQUA社 RM-8300 산성강하물 자동측정기를 이용하여 1~5월까지는 실시간으로 자동 현장측정, 6~12월까지는 주간단위로 시료를 채취하여 실험실 장비를 이용 수동으로 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

이온성분 또한 1~5월까지는 광안지점에 한하여 강수일별로 시료를 채취하여 분석하였으나 6~12월은 전 지점으로 확대하고 시료채취를 주간단위로 채취하여 환경부 분석방법을 준용코자 하였다. 음이온 3개 성분인  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ 와 양이온 5개 성분인  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ 는 미국 DIONEX社 DX-120 이온크로마토그래피를 이용, 분석하였고 이온성분의 농도(C)는 강우량을 고려한 가중평균으로 아래식과 같이 산출하였으며,

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

8개 이온성분의 분석을 위한 이온크로마토그래피 분석조건은 표 1과 같다.

표 1. 분석조건

	Anion	Cation
Column	IonPac AS14	IonPac CS12
Guard Column	IonPac AG14	IonPac CG14
Eluent	3.5mM Sodium carbonate 1mM Sodium bicarbonate	20mM Methane sulfonic Acid
Flow Rate	1.2 mL/min	1.0 mL/min
Detection	Suppressed conductivity(ASRS)	Suppressed conductivity(CSRS)

○ 측정자료 검증

강수시료의 화학적 분석과 함께 분석시료의 신뢰도를 높이기 위하여 이온균형과 전기전도도를 검토하였으며 분석결과에 문제가 있다고 판단되는 시료에 대하여서는 재분석을 실시하였으며 일부 분석 자료는 삭제한 후 결과를 확정하였다.

▷ 이온균형(Ion balance) 검토

전하중성(electroneutrality)의 원리는 강우 중에 존재하는 수용성 이온성분 중 음이온과 양이온의 당량농도의 합이 서로 같다는 것을 의미하며 양이온 당량농도의 총합을 C라 하고 음이온 당량농도의 총합을 A라 하면 다음 식으로 구한다.

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

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

▷ 전기전도도(Ion Conductivity) 검토

수용액에서 측정 전기전도도(measure conductivity) 계산 전기전도도(calculated conductivity)이 일치하여야 한다는 원리에 따라 해당 이온성분들의 당량 전도도를 이용하여 다음 식과 같이 계산한다.

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

표 2. 양, 음 이온의 g당량당 전도도

이온	g당량	이온 당량 전도도 $\lambda(\text{cm}^2 \cdot \text{Sint})$	이온	g당량	이온 당량 전도도 $\lambda(\text{cm}^2 \cdot \text{Sint})$
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

3. 조사결과

□ 분석결과 검증

○ 이온균형(Ion Balance) 검토

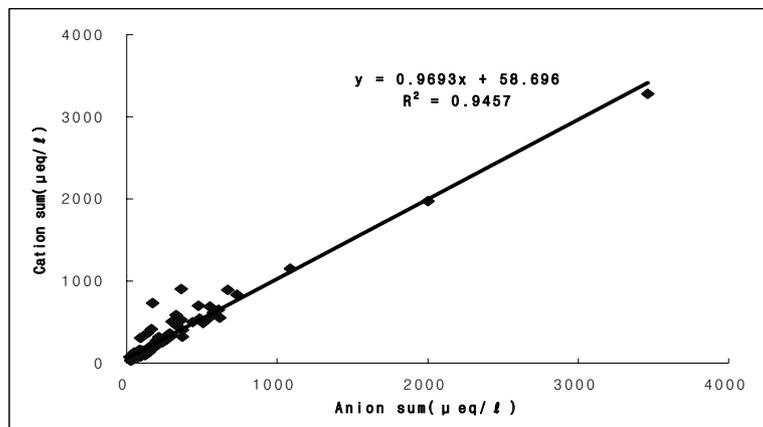


그림 2. 총 양이온/총 음이온 분포표.

강우 중 양이온과 음이온의 균형이 잘 이루어지지 않는다면 양이온이나 음이온 성분 중 측정되지 않는 성분이 존재하거나 이온성분의 시료채취 시 또는 화학분석 시 오차가 개입되었다는 것을 의미하므로 이온성분 분석 자료의 신뢰성을 평가하기 위하여 이온균형 검토는 필수적이다. 본 조사에서는 2006년도 채취된 강우시료에 대한 회기분석 및 상관성을 분석한 결과 그림 2에 나타난 바와 같이 회기직선의 기울기가 0.9693이며  $R^2$ 이 0.9457로 양이온과 음이온간의 이온균형은 비교적 양호한 관계를 나타내고 있으며 국립환경연구원에서 전국을 대상으로 5년간 분석한 결과와 유사하였다.

○ 전기전도도(Ion Conductivity) 검토

전기전도도는 일반적으로 저항의 역수로 정의되며 용액중의 이온의 세기를 신속하게 평가할 수 있는 항목으로서 각 이온의 당량전도도를 이용하여 계산된 전기전도도와 비교하여 이온성분의 분석결과를 평가할 수 있다. 그림 3은 본 조사에 있어서의 계산 전기전도도(calculated conductivity)와 자동측정기 및 수동측정을 통하여 측정 전기전도도(measured conductivity)에 대한 회기분석 및 상관성을 분석한 결과를 나타내고 있으며 기울기가 1.1148,  $R^2$ 이 0.9766로 국립환경연구원의 결과와 비교적 일치하고 있으며 양호한 결과를 보이고 있다. 국립환경연구원의 경우 채취지점이 30여개나 되고 측정시료의 개수가 상대적으로 많아 양호한 결과 산출이 용이할 것으로 판단되며, 우리원의 경우 측정 전기전도도의 값이 현장에서 순간 측정되는 값이 포함된 가중 평균값이라는 점에서 실험실에서 반복 측정되는 값과의 정확성에서 다소 차이를 보이는 것으로 판단할 수 있다.

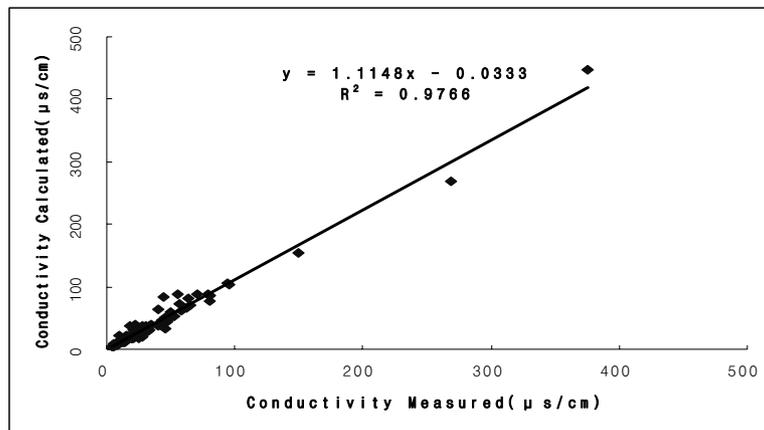


그림 3. 측정전도도/이온전도도 분포표.

□ pH

○ 강우량별 pH 분포

강수의 화학적 특성에 영향을 미치는 대기 중의 오염물질들은 Washout과 Rainout에 의해서 강우 중에 흡착 또는 용해되어 pH변화를 일으키게 되는데 그 변화 양상은 강우량과 밀

접한 관계를 가진다. 그림 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 구름 밑에서의 세정효과(Washout)에 의해 pH 결과에 반영되면서 나타난 현상으로서 부산지역의 경우 초기강우시 알칼리성 토양입자나 대기중에 존재하는 알칼리성 화학물질로 인하여 강우산도가 약화되는 경향을 나타내고 있으며 후속강우 시는 대체적으로 그 변화폭이 좁아지면서 거의 일정한 값을 나타내고 있는데 이는 많은 양의 강우 시에는 대기 중의 오염물질에 의한 pH 변화 요인은 거의 없고 구름의 형성과 이동(Rainout)에 의해 형성된 구름의 화학적 조성에 의한 pH 변화가 지배하여 나타나는 현상이 일반적이나 전년과는 달리 일강수가 아닌 주간강수로써 실제 강우시료가 수회의 강우를 포함하는 경우도 있어 초기강우와 후속강우가 중첩하는 특성이 일부 반영되어 분포도가 다소 퍼져있는 현상을 보이고 있다.

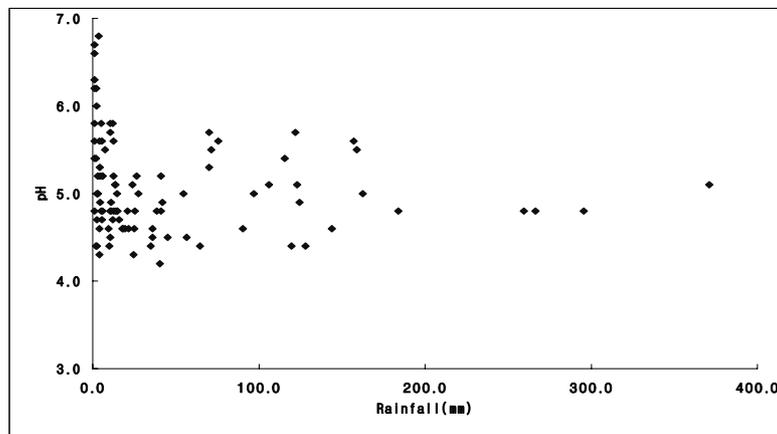


그림 4. pH, 강우량 분포.

#### ○ 월평균 pH 변화

2006년도의 측정소별 월 누적강우량과 월평균 강우산도의 변화를 표 3에 나타내었다. 강수의 pH는 누적강우량을 포함한 강우강도 및 Rainout과 Washout의 두 과정을 함께 해석하는 것이 필요하다. 특히 대기오염물질의 세정효과는 초기강우 1 mm 이내에서 크게 감소되며 강우강도나 우수물방울의 크기, 화학조성, 입자의 크기 등에 따라 현저한 차이를 나타내는 것으로 보고되고 있다.

각 측정소별 월평균 pH는 광안동이 4.4~5.1, 광복동 4.4~5.3, 감전동 4.8~5.9, 기장읍 4.5~5.8의 분포를 나타내고 있으며 전체적으로 12월에 광안동, 2월에 광복동지점에서 4.4로 최저를 기록했으며 2월에 감전동에서 5.9로 최고를 나타냈다.

월 평균 강우량이 100 mm를 초과하는 6~7월에는 pH가 약 4.6~5.1의 범위를 보이고 있으며 평균 강우량이 10 mm 이하인 12월에는 4.4~5.8의 범위를 보이고 있어 초기 강우 시 지점별 대기질 특성에 따른 Washout과정이 지배적 메카니즘으로 작용하고 이후 후속 강우 시 광역적 특성을 반영하는 Rainout과정이 지배적 메카니즘으로 작용한다는 타 연구 결과와 비교적 잘 일치하고 있다.

**표 3. 월평균 pH와 누적 강우량**

월별	광안동		광복동		감전동		기장읍	
	pH	강우량(mm)	pH	강우량(mm)	pH	강우량(mm)	pH	강우량(mm)
1월	4.8	24.1	4.4	9.0	5.8	13.20		
2월	4.9	30.2	5.0	33.0	5.9	22.20		
3월	4.6	20.8	4.5	17.4				
4월	4.5	140.9	4.6	115.3				
5월	4.9	271.0	4.9	255.5				
6월	4.6	112.5	4.8	116.5	5.0	178.0	4.6	99.5
7월	4.7	613.5	4.7	666.5	5.1	679.5	4.6	419.5
8월	5.1	14.5	5.2	68.5	5.2	143.0	5.6	83.0
9월	5.1	128.0	5.3	144.0	5.5	141.0	5.2	191.0
10월	4.6	9.5	4.7	13.0	4.8	15.5	5.1	14.5
11월	4.8	8.5	4.9	30.0	5.8	23.5	5.8	16.5
12월	4.4	6.5	4.8	7.5	5.8	9.0	4.5	13.0
평균	4.7	1380.0	4.8	1476.2	5.2	1224.9	4.7	837.0

○ 연평균 pH 변화

1994년부터 부산지역의 연평균 pH 변화추이를 표 4에 나타내었다. 2006년도 부산지역 4개 지점에서 측정한 연평균 pH는 4.8이었으며 지점별로는 4.7~5.2의 분포를 나타내었고 전반적으로 전년에 비해 강우산도가 다소 감소하였으며 감전동의 감소 폭이 가장 크게 나타났다.

**표 4. 조사지점별 연평균 pH 농도 변화**

년도별	감전	광복	광안	기장
1994년	4.5	4.5	-	-
1995년	5.0	4.7	-	-
1996년	5.3	4.9	4.9	5.1
1997년	5.0	4.9	3.6	5.1
1998년	6.3	4.9	5.5	5.0
1999년	5.3	4.5	5.1	5.0
2000년	5.1	4.6	5.3	4.8
2001년	5.0	4.9	5.1	5.0
2002년	4.9	4.5	4.7	4.6
2003년	4.8	4.7	4.9	4.9
2004년	4.8	4.8	4.9	4.9
2005년	4.7	4.5	4.5	4.7
2006년	4.7	4.8	5.2	4.7

○ 주요 도시 pH(2005년 환경부, 대기환경연보)

환경부는 산성강하물의 침적량을 파악하기 위해 80~100 Km격자체제를 가상하여 전국적으로 32개소의 산성강하물 측정소를 설치·운영하고 있다. 표 5는 주요도시의 2005년 강수량 가중 연평균 pH를 나타낸 것으로 한반도 지역에 대한 평균은 4.8, 부산 덕천동 지점도 4.8으로 동일하였으나 우리원에서 조사한 4개 지점 평균은 4.6으로 나타나 다소 결과의 차이를 나타내고 있으며 이는 측정주기 및 측정지점 등이 반영된 결과로 판단된다. 각 주요도시의 지역별 pH는 4.4~5.3범위로 지역에 따라 다소 차이를 나타내고 있다.

표 5. 주요도시의 연평균 pH농도

(출처 : NIER)

No.	Site	pH	No.	Site	pH
1	Seoul(Bulkwang)	4.4	5	Busan(Deokcheon)	4.8
2	Incheon(Guwol)	4.5	6	Kwangju(Nongseong)	4.8
3	Daejeon(Guseong)	4.6	7	Ulsan(sungnam)	4.8
4	Daegu(Jisan)	5.3	8	Jeju(Gosan)	4.8

□ 이온성분

○ 년평균 이온성분(µeq/L)

이온성분 분석은 당초 광안동 지점에서만 강수일별로 강우를 채취하여 분석하였으나 “산성강하물 조사사업 조사계획 변경”으로 6월부터 측정지점을 4개 지점으로 확대하고 강수일별 분석에서 주간단위 분석으로 전환하여 시행하였다.

2006년도 부산지역 평균 이온성분은 음이온은  $SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^-$  순으로 나타났고 양이온은  $Na^+ > NH_4^+ > Ca^{2+} > H^+ > Mg^{2+} > K^+$  순으로 나타났으며 해염의 주성분인  $Na^+$ ,  $Cl^-$  이온농도가 비교적 높게 나타나 해염의 영향이 다소 작용한 것으로 판단되며 지점별 이온농도는 감전지점이 가장 높았으며 기장, 광안, 광복의 순으로 나타나 주변 개활지가 인접한 지점에서의 이온 농도가 비교적 높게 나타났다.

특히  $Ca^{2+}$ ,  $NH_4^+$  성분농도가 높은 감전지점의 pH가 가장 높게 나타나 이들 이온의 증가가  $SO_4^{2-}$  이온 농도를 상쇄하고도 강우의 pH 상승에 기여한 것으로 판단되며 기장지역의  $Na^+$  이온농도가 높게 나타나 기장지역이 해염의 영향이 상대적으로 많이 작용함을 알 수 있었다.

표 6. 연평균 지점별 이온농도

(단위 : µeq/L)

지점별	음 이 온			양 이 온					
	$SO_4^{2-}$	$NO_3^-$	$Cl^-$	$Na^+$	$K^+$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$NH_4^+$	$H^+$
광안	46.2	18.3	27.0	30.8	1.5	22.6	12.5	22.7	19.7
광복	45.1	14.9	21.4	23.9	1.9	12.4	8.2	29.0	15.6
감전	62.9	36.0	47.4	45.7	4.0	60.3	17.7	54.2	6.6
기장	53.3	17.2	42.1	48.2	2.7	18.8	14.8	32.3	19.1
평균	51.7	22.0	34.0	36.4	2.5	29.6	13.3	34.4	15.1

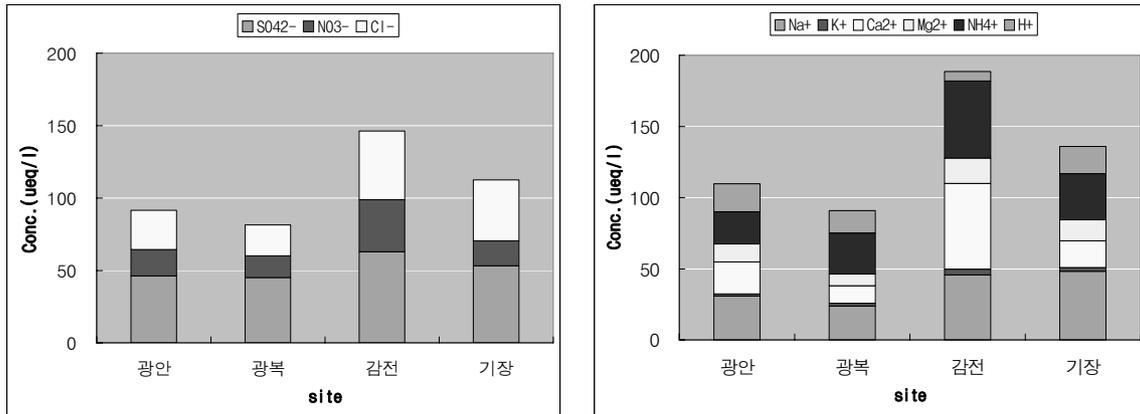


그림 5. 지점별 이온농도.

○ 연간 습성장하물 침적량( $gm^{-2}yr^{-1}$ )

강우에 의한 연간 습성장하물 침적량은 광안동 지점이 년 초부터 이온분석이 진행되어 산출이 가능하였으나 그 외 지점은 6월부터 이온분석이 진행된 관계로 생략하였다. 광안동 지점의 연간 이온성분 침적량은 연평균농도(mg/L)에 연간 강우량(mm)을 곱하여 산출하였으며 산정된 광안동 지점의 침적량은 총 음이온이  $5.929 gm^{-2}yr^{-1}$  및 총 양이온이  $2.475 gm^{-2}yr^{-1}$ 로 나타나 국립환경과학원에서 '05년 조사한 음이온/양이온 비율과 유사한 결과를 나타내었다.

각 성분별 연간 침적량을 살펴보면 음이온 성분은  $SO_4^{2-}$ 이  $3.052 gm^{-2}yr^{-1}$ ,  $NO_3^-$ 이  $1.562 gm^{-2}yr^{-1}$  및  $Cl^-$ 이  $1.316 gm^{-2}yr^{-1}$ 였고, 양이온 성분은  $Na^+$ 이  $0.972gm^{-2}yr^{-1}$ ,  $K^+$ 이  $0.082 gm^{-2}yr^{-1}$ ,  $Ca^{2+}$ 이  $0.622 gm^{-2}yr^{-1}$ ,  $Mg^{2+}$ 이  $0.209 gm^{-2}yr^{-1}$ ,  $NH_4^+$   $0.562 gm^{-2}yr^{-1}$ ,  $H^+$ 이  $0.027 gm^{-2}yr^{-1}$ 로 나타났다.

○ 연간 평균 이온농도(mg/L)

광안동 지역의 이온성분 분석은 2001년 하반기부터 실시하여 왔으며 연간 가중 평균 농도를 표 6에 나타내었다. 2006년의 일 및 주간 강수별 이온분석 결과를 검토하여 산출하였으며 음이온 성분의 년 가중평균은  $SO_4^{2-}$ 가 2.220 mg/L,  $NO_3^-$  1.136 mg/L 및  $Cl^-$  0.957 mg/L로서  $SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^-$ 의 순서로 나타났으며, 양이온 성분은  $Na^+$ 이 0.707 mg/L,  $K^+$  0.060 mg/L,  $Ca^{2+}$  0.452 mg/L,  $Mg^{2+}$  0.152 mg/L,  $NH_4^+$  0.409 mg/L로서  $Na^+ > Ca^{2+} > NH_4^+ > Mg^{2+} > K^+$ 의 순서로 나타났다. 2005년 결과와 비교하여 이온의 순은 변화가 없었으나 2006년의 경우 해수 중의 함량이 높은  $Cl^-$ ,  $Na^+$  및  $Mg^{2+}$ 성분이 다소 증가한 것으로 조사되어 2005년에 비하여 전체적으로 해염의 영향이 다소 증가한 것으로 추정된다.

표 7. 연도별 이온농도

연도별	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)	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	
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	
2006	1374.7	2.220	1.136	0.957	0.707	0.060	0.452	0.152	0.409	광안동 지점

○ 각 지점별 이온농도(μeq/L)

▷ 광안동 지점

광안동 음이온성분의 년 평균함량은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Cl<sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 순으로 나타났고, 양이온 성분은 Na<sup>+</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > H<sup>+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup> 순으로 나타났으며 총 이온함량으로는 4분기 > 1분기 > 2분기 > 3분기의 순으로 나타나 초기강우 시 강수에 의한 대기의 세정효과가 지배적으로 작용함을 보여주고 있으며 분기별로는 4분기에 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> 이온 비율이 높게 나타나 상대적으로 해염의 영향을 많이 작용한 기간으로 판단되며 1분기에 Ca<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온 비율이 높게 나타나 동 기간에 알칼리성 물질의 영향이 상대적으로 높았음을 알 수 있었다. 또한 강우산도의 원인물질로 파악되는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 비는 2.52로 국립환경과학원의 전국 평균 결과(2004년, 1.97)보다 다소 높게 나타나 황산화물의 기여도가 전국에 비해 다소 높음을 알 수 있었다.

표 8. 광안지점 분기별 이온농도

(단위 : μeq/L)

분기별	음 이 온			양 이 온					
	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>	H <sup>+</sup>
1/4분기	76.5	43.1	44.5	69.6	2.7	76.2	23.5	45.9	16.9
2/4분기	64.4	23.2	27.7	34.8	1.7	36.4	17.0	27.9	19.9
3/4분기	29.0	11.3	23.1	22.4	0.8	6.4	7.4	16.3	19.6
4/4분기	102.4	59.2	81.6	94.4	16.7	75.1	45.1	42.9	25.6

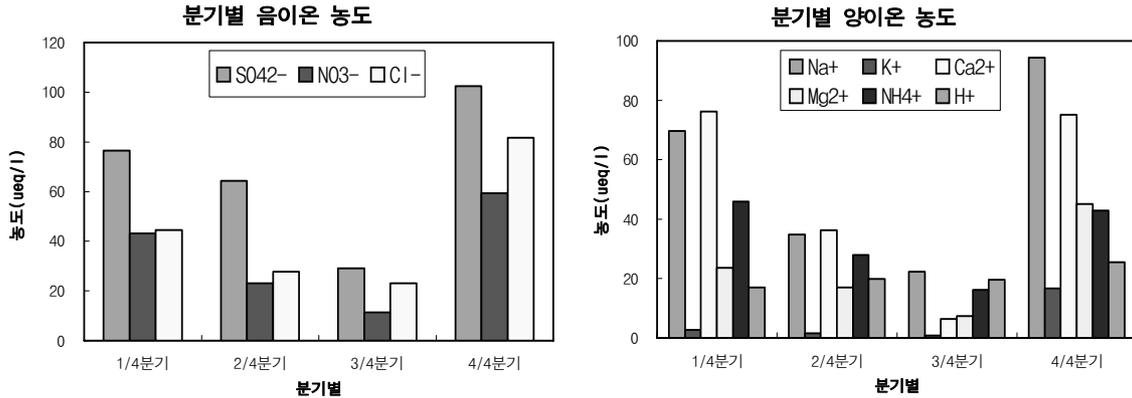


그림 6. 광안지점 분기별 이온농도.

▷ 광복동 지점

광복동 음이온성분의 년 평균함량은  $SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^-$  순으로 나타났고, 양이온 성분은  $NH_4^+ > Na^+ > H^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+$  순으로 나타났으며 총 이온함량으로는 4분기 > 1분기 > 2분기 > 3분기의 순으로 나타나 초기강우 시 강수에 의한 대기의 세정 효과가 지배적으로 작용함을 보여주고 있으며 전반적으로  $NH_4^+$  이온농도가 높게 나타났고 강우산도의 원인물질로 파악되는  $SO_4^{2-}/NO_3^-$  비는 3.03으로 국립환경과학원의 전국 평균 결과(2004년, 1.97) 및 광안지점보다 높게 나타나 황산화물의 기여도가 비교적 높은 지점으로 파악된다.

표 9. 광복지점 분기별 이온농도

(단위 : µeq/L)

분기별	음이온			양이온					
	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>	H <sup>+</sup>
3/4분기	39.5	11.3	18.1	20.2	1.3	8.6	6.0	24.3	15.5
4/4분기	110.4	68.3	61.9	69.5	11.6	72.8	40.7	79.9	15.2

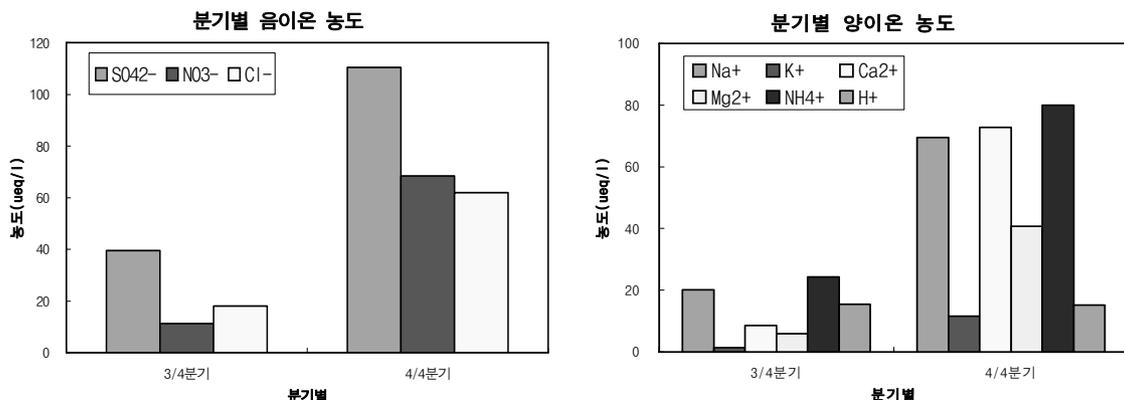


그림 7. 광복지점 분기별 이온농도.

▷ 감전동 지점

감전동 음이온성분의 년 평균함량은  $SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^-$  순으로 나타났고, 양이온 성분은  $Ca^{2+} > NH_4^+ > Na^+ > Mg^{2+} > H^+ > K^+$  순으로 나타났으며 총 이온함량으로는 4분기 > 3분기의 순으로 나타나 초기강우 시 강수에 의한 대기의 세정효과가 지배적으로 작용함을 보여주고 있으며 전반적으로  $Ca^{2+}$  이온농도가 높게 나타나 알카리성 토양입자의 영향이 많은 지역으로 판단되며 강우산도의 원인물질로 파악되는  $SO_4^{2-}/NO_3^-$  비는 1.75으로 국립환경과학원의 전국 평균 결과(2004년, 1.97) 및 광안지점보다 낮게 나타나 황산화물의 기여도가 비교적 낮은 지점으로 파악된다.

표 10. 감전지점 분기별 이온농도

(단위 :  $\mu eq/L$ )

분기별	음이온			양이온					
	$SO_4^{2-}$	$NO_3^-$	$Cl^-$	$Na^+$	$K^+$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$NH_4^+$	$H^+$
3/4분기	54.8	33.7	50.9	48.0	3.1	58.0	16.6	45.9	6.0
4/4분기	134.8	100.4	75.8	79.5	15.8	142.0	46.6	155.3	5.9

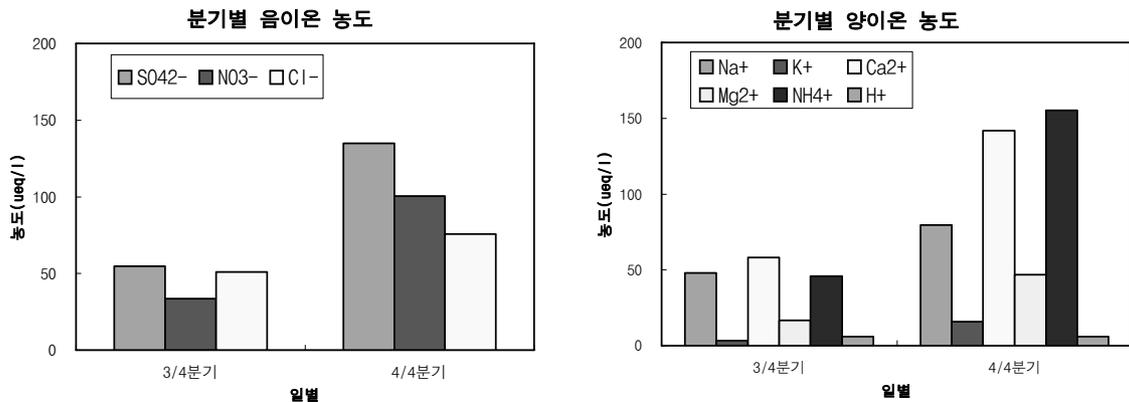


그림 8. 감전지점 분기별 이온농도.

▷ 기장읍 지점

기장읍 음이온성분의 년 평균함량은  $SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^-$  순으로 나타났고, 양이온 성분은  $Na^+ > NH_4^+ > NH_4^+ > H^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+$  순으로 나타났으며 총 이온함량으로는 4분기 > 3분기의 순으로 나타나 초기강우 시 강수에 의한 대기의 세정효과가 지배적으로 작용함을 보여주고 있으며 전반적으로  $Na^+$  이온농도가 높게 나타나 해염의 영향이 많은 지역으로 판단되며 강우산도의 원인물질로 파악되는  $SO_4^{2-}/NO_3^-$  비는 3.10으로 국립환경과학원의 전국 평균 결과(2004년, 1.97) 및 타 지역보다 높게 나타나 황산화물의 기여도가 비교적 높은 지점으로 파악된다.

표 11. 기장지점 분기별 이온농도

(단위 :  $\mu\text{eq/L}$ )

분기별	음이온			양이온					
	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{H}^+$
3/4분기	44.1	10.0	33.4	39.7	1.5	10.3	11.0	26.1	18.5
4/4분기	146.0	94.9	204.1	200.3	21.1	142.6	73.8	79.1	12.5

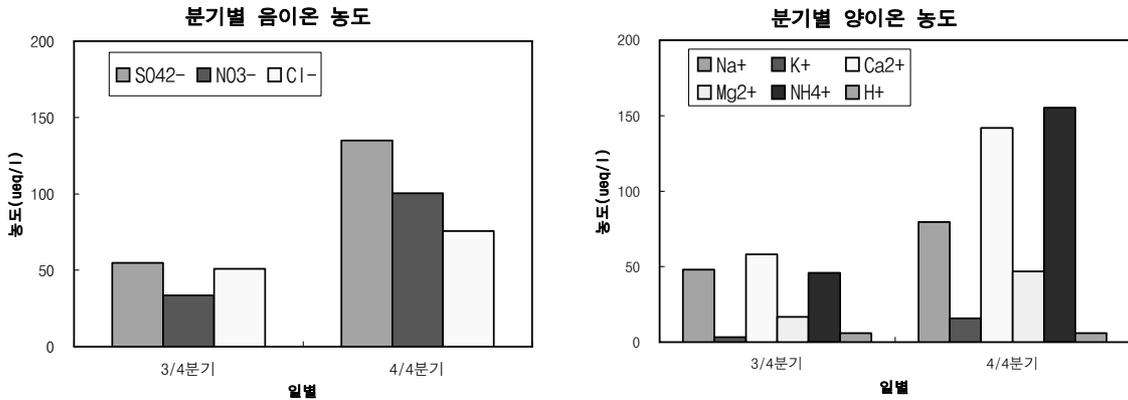


그림 9. 기장지점 분기별 이온농도.

○ 이온성분의 상관도 분석

강우 중에 함유된 주요 이온성분 간의 상호관계 파악은 산성강우 형성의 인과관계를 추정하는데 필요한 과정으로써 일반적으로 상관 분석을 통하여 행해진다. 상관분석의 경우 지점별 분석이 효과적으로 강하물의 존재 형태를 유추하는 좋은 수단이 되어질 수 있지만 2006년 6월부터 전 지점에 대한 이온분석을 행함으로써 광안동 지점의 연간 채취된 강우와 6월부터 실시한 나머지 3개지점의 이온분석 결과를 총괄하여 상관분석을 실시하였고 그 결과는 표 12와 같다.

pH는 강우산도를 완화하는 물질로 알려진  $\text{Ca}^{2+}$  이온과의 상관계수가 가장 높게 나타나  $\text{Ca}^{2+}$  이온이 강우의 pH 결정에 상대적으로 많은 영향이 작용함을 시사하고 있다. 또한 강우량과 측정 이온성분과의 상관관계는 전 이온성분과 음의 상관관계를 가졌으며 음이온 중에서는  $\text{SO}_4^-$ , 양이온 성분에서는  $\text{NH}_4^+$  이온과의 상관계수가 높아 강우량이 많을수록 이들 이온의 감소는 다른 이온성분보다 상대적으로 두드러지게 나타났다.

강우시 세정되는 이온의 존재 형태를 추정하고자 각각의 양이온 성분과 상대적으로 상관계수가 높은 음이온의 상관계수를 비교해 보면  $\text{Na}^+$ 는  $\text{Cl}^-$  이온과  $\text{K}^+$ 는 전 음이온과 유사한 상관관계를 나타내고 있으며,  $\text{Ca}^{2+}$ 는  $\text{SO}_4^{2-}$  이온,  $\text{Mg}^{2+}$ 는  $\text{Cl}^-$  이온,  $\text{NH}_4^+$ 는  $\text{SO}_4^{2-}$  이온과 상관도가 높게 나타나 나트륨 및 마그네슘이온은 염화물 형태로 칼슘, 암모늄이온 황산염 형태로 빗물에 의해 세정될 확률이 높은 것으로 추정할 수 있다.

표 12. 각 이온성분의 상관표

	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	1.000									
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.497	1.000								
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.477	0.944	1.000							
Cl <sup>-</sup>	0.457	0.883	0.901	1.000						
Na <sup>+</sup>	0.434	0.874	0.884	0.985	1.000					
K <sup>+</sup>	0.339	0.528	0.528	0.522	0.547	1.000				
Ca <sup>2+</sup>	0.628	0.957	0.908	0.855	0.854	0.569	1.000			
Mg <sup>2+</sup>	0.506	0.506	0.855	0.891	0.920	0.773	0.888	1.000		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.493	0.660	0.609	0.464	0.424	0.618	0.582	0.549	1.000	
강우량	-0.124	-0.286	-0.225	-0.165	-0.182	-0.303	-0.249	-0.277	-0.312	1.000

#### 4. 결론

- 2006년도 부산시의 강우 평균 pH는 4.8이었으며 전년에 비해 지점별로 동일하였거나 다소 상승하였다. 월평균 pH 분포는 4.4~5.9로서 특히 감전동의 2월 강우 pH가 가장 높았으며 그 원인은 강우량과 강우빈도가 적어 Washout현상이 주로 작용한 것으로 판단된다.
- 평균 이온성분은 음이온은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Cl<sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 순으로 나타났고 양이온은 Na<sup>+</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > H<sup>+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup> 순으로 나타났으며 지점별 이온농도는 감전, 기장, 광안, 광복의 순으로 나타나 주변 개발지가 인접한 지점에서의 이온 농도가 비교적 높게 나타났다.
- 연간 평균 이온농도는 음이온 성분이 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 2.220 mg/L, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 1.136mg/L 및 Cl<sup>-</sup> 0.957mg/L, 양이온 성분은 Na<sup>+</sup>이 0.707 mg/L, K<sup>+</sup> 0.060 mg/L, Ca<sup>2+</sup> 0.452mg/L, Mg<sup>2+</sup> 0.152 mg/L, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 0.409 mg/L로 나타나 2005년 결과와 비교하여 Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup> 및 Mg<sup>2+</sup>성분이 다소 증가한 것으로 조사되어 2005년에 비하여 전체적으로 해염의 영향이 다소 증가한 것으로 추정된다.
- 각 성분별 연간 침적량을 살펴보면 음이온 성분은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이 3.052 gm<sup>-2</sup>yr<sup>-1</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이 1.562 gm<sup>-2</sup>yr<sup>-1</sup> 및 Cl<sup>-</sup>이 1.316 gm<sup>-2</sup>yr<sup>-1</sup>였고, 양이온 성분은 Na<sup>+</sup>이 0.972 gm<sup>-2</sup>yr<sup>-1</sup>, K<sup>+</sup>이 0.082 gm<sup>-2</sup>yr<sup>-1</sup>, Ca<sup>2+</sup>이 0.622 gm<sup>-2</sup>yr<sup>-1</sup>, Mg<sup>2+</sup>이 0.209 gm<sup>-2</sup>yr<sup>-1</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 0.562 gm<sup>-2</sup>yr<sup>-1</sup>, H<sup>+</sup>이 0.027 gm<sup>-2</sup>yr<sup>-1</sup>로 나타났다.
- 각 지점별 이온농도는 감전동 지점은 Ca<sup>2+</sup> 이온농도가 높게 나타나 알카리성 토양입자의 영향이 많은 지역으로 판단되며 기장을 지점은 Na<sup>+</sup> 이온농도가 높게 나타나 해염의 영향이 많은 지역으로 판단된다.
- 분석 항목별 상관도 분석 결과 pH는 강우산도를 완화하는 물질로 알려진 Ca<sup>2+</sup>이온과의 상관 계수가 가장 높게 나타나 Ca<sup>2+</sup>이온이 강우의 pH 결정에 많은 영향을 끼친 것으로 판단되며 Na<sup>+</sup>는 Cl<sup>-</sup>, K<sup>+</sup>는 전 음이온, Ca<sup>2+</sup>는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이온, Mg<sup>2+</sup>는 Cl<sup>-</sup>이온, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이온과 상관도가 높게 나타나 나트륨 및 마그네슘이온은 염화물 형태로, 칼슘 및 암모늄이온은 황산염 형태로 빗물에 의해 세정될 확률이 높은 것으로 판단된다.