

산성강하물 조사

- 맑고 깨끗한 대기환경을 위한 정책 자료로 활용
- 대기오염물질의 장거리 이동현상의 객관적 자료 확보

1. 조사개요

- 조사기간 : 2009년 1월 ~ 12월
- 조사목적 : 부산지역 산성강하물의 지속적인 모니터링으로 습성강하물(강우)의 특성을 파악하여 대기환경 개선 정책계획 수립 등 기초 자료로의 활용 및 대기오염물질 장거리 이동 현상의 객관적 자료 확보
- 조사지점 : 4개 지점(광복, 감전, 기장, 광안)

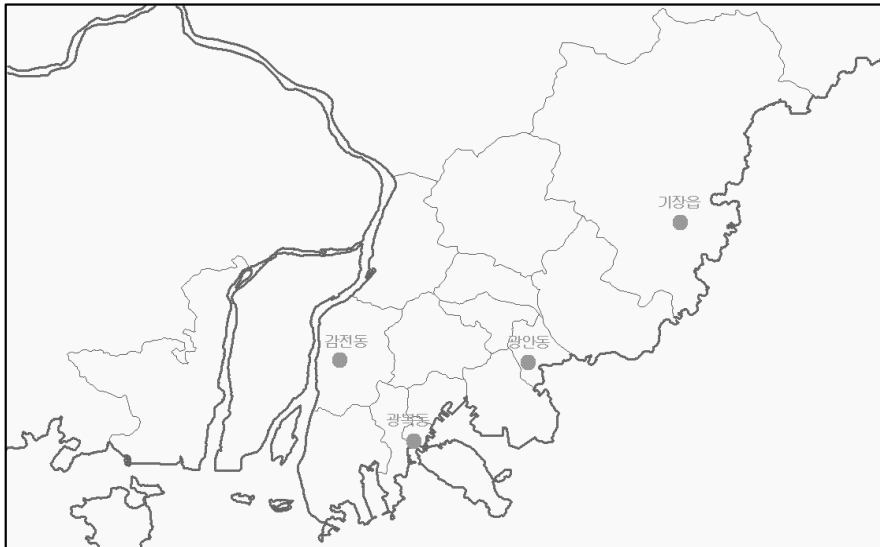


그림 1. 산성강하물 조사지점

2. 조사방법

- 조사항목 : 강수량, pH, 전기전도도, 음이온(Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}), 양이온(Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})
- 시료 채취 주기 : 1주일 간격 강우 자동채취
- 분석방법

- ▷ pH 및 전기전도도 : 주간단위로 시료를 채취한 뒤 실험실로 운반하여 pH 및 전기전도도를 측정하였으며, 평균값은 강우량을 고려한 가중평균으로 나타내었다.
- ▷ 이온성분 분석 : 주간단위로 채취한 강우시료는 환경부 산성강하물측정망 운영지침을 준용하여 이온크로마토그래프(미국 Dionex社, DX-120)로 음이온 3개 성분(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) 과 양이온 5개 성분(Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺)을 분석하였으며, 각 이온성분의 농도는 강우량을 고려한 가중평균으로 나타내었다. 이온성분의 분석을 위한 이온크로마토그래피 분석조건은 표 1과 같다.

표 1. 이온성분의 분석조건

	Anions	Cations
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)

3. 조사결과

○ 강우량 및 pH

▷ 2009년도의 강우량은 전년도 대비 52% 증가하였으며 그림 2에서와 같이 7월 집중호우의 영향때문으로 보인다. 2009년도 연평균 pH는 4.6으로 나타났으며, 월평균 pH는 4.4~5.0의 범위를 나타내었다.

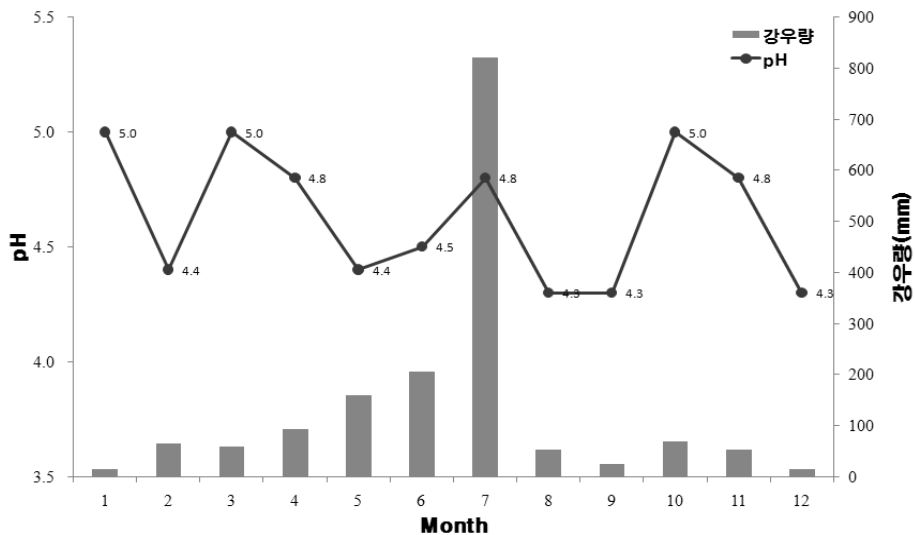


그림 2. 월별 pH 및 강우량

○ pH 및 전기전도도

- ▷ pH 및 전기전도도는 직접적인 관련성은 없으나 일반적으로 이온성 물질의 농도에 따라 크기의 차이가 발생하는 공통점이 있다. pH는 수소이온지수로서 강우중 수소이온의 농도에 좌우되며 전기전도도는 이온성분의 농도와 양(+)의 상관관계를 나타낸다.
- ▷ pH지점별 연평균 pH는 광안 4.5, 광복 4.6, 감전 4.8, 기장 4.7이었으며 월별 pH는 광안 4.1~4.9, 광복 4.2~5.1, 감전 4.3~6.1, 기장 4.2~6.2의 범위를 나타내었다. 지점별 연평균 전기전도도는 광안 18.4, 광복 19.4, 감전 17.2, 기장 17.6이었으며, 월별 전기전도도는 광안 9.4~65.3, 광복 6.0~73.0, 감전 10.0~69.5, 기장 2.9~84.7의 범위를 나타내었다.
- ▷ 지점별 pH와 전기전도도와의 상관성을 보여주는 산점도(Scatter plot)는 그림 3과 같으며, 그래프에서 보는바와 같이 지점별 다소 다른 양상을 나타내어 pH를 결정하는 요소가 지점별로 상이함을 알 수 있다.

표 2. 월별 pH 및 전기전도도

단위(전기전도도 : $\mu\text{S}/\text{cm}$)

지점 \항목 월	광안동		광복동		감전동		기장읍	
	pH	전기전도도	pH	전기전도도	pH	전기전도도	pH	전기전도도
1	4.7	56.2	4.9	29.4	6.1	32.7	6.2	30.2
2	4.2	65.3	4.2	73.0	4.9	69.5	5.1	84.7
3	4.7	29.4	4.9	31.2	5.8	19.0	5.1	62.5
4	4.6	19.1	4.7	18.8	5.2	15.2	4.9	25.1
5	4.3	29.3	4.3	30.1	4.6	17.9	4.5	23.7
6	4.4	20.2	4.4	22.6	4.9	23.8	4.7	26.7
7	4.8	10.0	4.7	10.5	4.8	10.2	4.8	2.9
8	4.1	42.9	4.4	26.7	4.7	24.8	4.2	10.7
9	4.2	34.3	4.3	37.8	4.3	42.8	4.4	12.9
10	4.9	9.4	5.0	6.0	5.4	10.0	4.9	17.5
11	4.5	17.4	5.1	22.4	6.0	20.4	-	-
12	4.1	50.0	-	19.4	4.7	33.0	4.3	46.2
평균	4.5	18.4	4.6	19.4	4.8	17.2	4.7	17.6

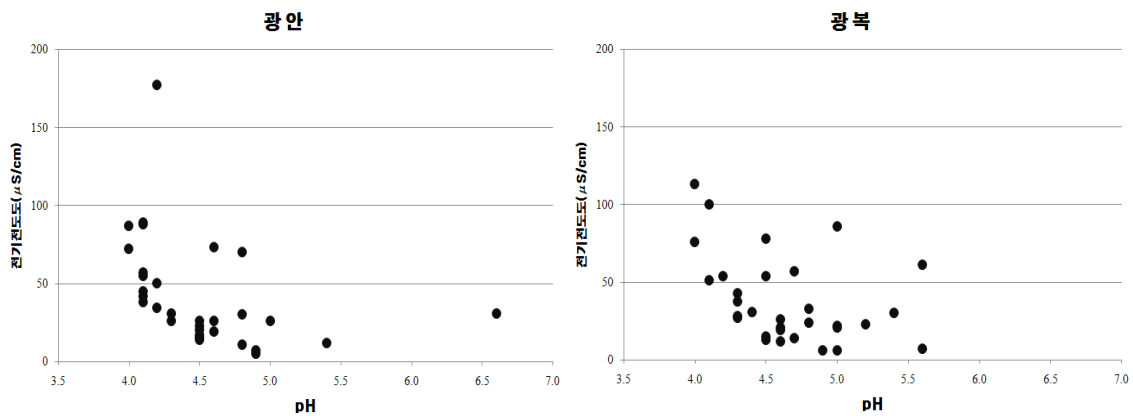


그림 3. 지점별 pH와 전기전도도의 관계(계속)

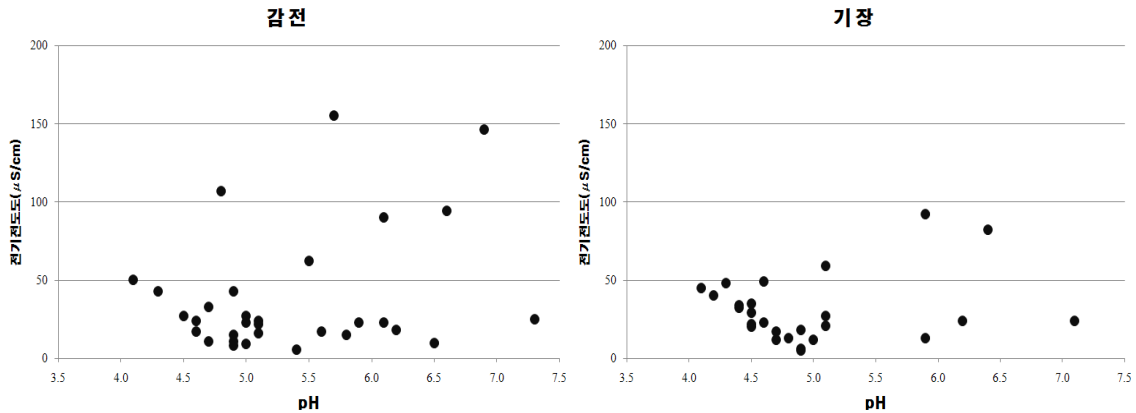


그림 3. 지점별 pH와 전기전도도의 관계

○ 연평균 강우산도

▷ 1994년부터 2009년까지 부산지역의 연평균 pH 추이는 표 3 및 그림 4와 같다. 2009년도 부산 지역 4개 지점의 연평균 강우산도는 pH 4.6으로서 전년도와 같은 수준이었으며 지점별로는 4.5~4.8의 범위로 전년도의 4.6~4.7에 비해 넓은 분포를 나타내었다.

표 3. 조사지점별 연평균 pH 농도 변화

년도별	광안동	광복동	감전동	기장읍
1994	4.5	4.5	-	-
1995	5.0	4.7	-	-
1996	5.3	4.9	4.9	5.1
1997	5.0	4.9	3.6	5.1
1998	6.3	4.9	5.5	5.0
1999	5.3	4.5	5.1	5.0
2000	5.1	4.6	5.3	4.8
2001	5.0	4.9	5.1	5.0
2002	4.9	4.5	4.7	4.6
2003	4.8	4.7	4.9	4.9
2004	4.8	4.8	4.9	4.9
2005	4.7	4.5	4.5	4.7
2006	4.7	4.8	5.2	4.7
2007	4.6	4.6	4.9	4.6
2008	4.6	4.6	4.7	4.6
2009	4.5	4.6	4.8	4.7

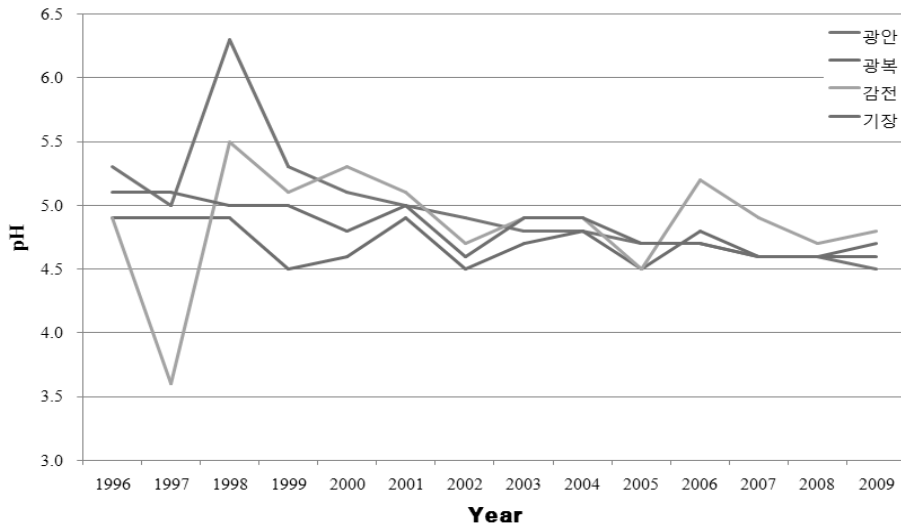


그림 4. 연도별 수소이온지수 추이

○ 주요 도시의 강우산도(2008년도 대기환경연보 자료 인용)

▷ 환경부에서는 산성강하물의 침적량을 파악하기 위해 80~100 Km 간격의 격자로 나누어 전국 32개소에 산성강하물 측정망을 운영하고 있다. 표 4는 주요도시의 2008년 강우량에 따른 pH 가중평균을 나타낸 것으로 한반도 지역의 평균 pH는 4.9이며 부산 덕천동 지점의 pH는 5.1로 우리원에서 자체 운영하는 4개 지점의 연평균 4.6보다 다소 높게 나타났다. 주요도시의 측정지점의 pH는 4.3~5.5범위로 지역에 따라 다소 차이를 나타내고 있으며, 특히 제주도 고산리의 경우 인위적이 없는 배경지역임에도 가장 낮은 값을 나타내었다.

표 4. 주요도시의 연평균 pH농도

No.	지 점	pH	No.	지점	pH
1	서울(불광동)	4.8	5	부산(덕천동)	5.1
2	인천(구월동)	4.8	6	광주(농성동)	4.7
3	대전(구성동)	4.5	7	울산(성남동)	4.7
4	대구(지산동)	5.5	8	제주(고산리)	4.3

○ 월평균 강우산도

▷ 각 지점별 월평균 pH는 표 5에서와 같이 광안동이 4.1~4.9, 광복동 4.2~5.1, 감전동 4.3~6.1, 기장읍 4.2~6.2의 분포를 나타내어 감전동과 기장읍의 변화폭이 가장 넓게 나타났으며, 8월과 12월 광안동 지점에서 4.1의 최저값을 나타내었으며, 1월 기장읍 지점에서 6.2의 최고 값을 나타내었다.

표 5. 2009년 월평균 pH와 누적 강우량 (mm)

월별	광안동		광복동		감전동		기장읍		평균	
	pH	강우량	pH	강우량	pH	강우량	pH	강우량	pH	강우량
1월	4.7	15.0	4.9	17.0	6.1	11.0	6.2	14.0	5.0	14.3
2월	4.2	63.5	4.2	79.0	4.9	52.0	5.1	68.0	4.4	65.6
3월	4.7	60.5	4.9	72.5	5.8	40.0	5.1	62.0	4.9	58.8
4월	4.6	100.0	4.7	95.5	5.2	80.0	4.9	100.5	4.8	94.0
5월	4.3	183.5	4.3	173.0	4.6	141.5	4.5	140.0	4.4	159.5
6월	4.4	237.7	4.4	187.9	4.9	197.9	4.7	196.8	4.5	205.1
7월	4.8	969.0	4.7	886.1	4.8	686.5	4.8	744.5	4.8	821.5
8월	4.1	48.0	4.4	84.8	4.7	32.5	4.2	42.5	4.3	52.0
9월	4.2	24.0	4.3	18.5	4.3	22.0	4.4	35.5	4.3	25.0
10월	4.9	69.0	5.0	74.0	5.4	74.5	4.9	59.0	5.0	69.1
11월	4.5	63.5	5.1	43.0	6.0	51.5	-	-	4.8	52.7
12월	4.1	14.5	-	-	4.7	12.5	4.3	19.5	4.3	15.5
평균	4.5	1848.2	4.6	1731.3	4.8	1401.9	4.7	1482.3	4.6	1633.0

○ 이온성분 농도

- ▷ 강수의 주요 이온성분별 평균농도를 표 6에 나타내었다. 2009년도 전 지점의 항목별 평균당량농도(μeq/L)는 각각 SO_4^{2-} 37.7, NO_3^- 33.0, Cl^- 14.4, Na^+ 31.7, H^+ 22.8, NH_4^+ 22.6, Ca^{2+} 19.3, Mg^{2+} 8.8, K^+ 2.3으로 전년도 대비 모든 항목의 농도가 낮게 나타났다.
- ▷ 음이온의 경우 모든 지점에서 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 의 순으로 높은 값을 나타내었으며, 양이온의 경우 지점별로 다소 다른 양상을 나타내었다.
- ▷ 표 7은 연도별 평균 이온농도를 나타내는 표이며 전년도 대비 전반적으로 농도가 감소하였고, 일반적으로 강우량 증가에 따라 후속강우의 이온농도가 감소하였기 때문으로 보인다.
- ▷ 표 8에는 항목별 상관분석 결과를 나타내었으며, 항목별 상관분석 결과 강우의 pH(H^+ 농도로서)의 변화와 관련이 있는 이온성분으로 광안지점 SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , 광복지점 SO_4^{2-} , NH_4^+ , 기장지점 SO_4^{2-} , NH_4^+ 였고, 감전지점의 경우 상관성을 나타내는 항목은 없는 것으로 나타났고 강우의 pH 증가의 주 물질은 NH_4^+ 의 영향으로 보이며 pH 감소의 주 물질은 SO_4^{2-} 의 영향으로 보인다.
- ▷ 그림 5에 월별 이온성분의 농도추이를 나타내었으며 강우량이 적었던 달에 이온성분의 농도가 높게 나타나고 강우량이 많았던 하절기에 상대적으로 높게 나타남을 알 수 있다.

표 6. 지점별 연평균 이온농도($\mu\text{eq/L}$)

지점	연도	음 이 온				양 이 온						
		SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	합계	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	NH_4^+	H^+	합계
광안	2008	49.3	21.9	37.5	108.7	33.1	3.5	24.4	10.0	20.4	24.7	116.1
	2009	34.5	12.4	28.5	75.5	27.9	2.3	14.1	7.3	13.8	28.5	94.0
광복	2008	61.7	24.3	32.8	118.8	31.4	1.8	14.4	9.3	33.4	27.6	117.9
	2009	40.0	13.2	43.3	96.6	38.4	1.9	13.7	9.6	21.9	26.4	111.8
감전	2008	49.0	24.0	21.2	94.2	19.0	2.1	23.2	7.2	46.1	18.6	117.2
	2009	39.3	16.9	33.0	89.3	30.6	2.7	29.9	9.9	32.4	14.5	119.9
기장	2008	57.7	27.4	47.0	132.1	45.0	3.7	28.6	13.5	37.7	24.5	153.0
	2009	37.0	15.4	26.5	78.9	28.5	2.4	21.7	8.8	25.1	20.1	106.5
평균	2008	54.9	24.6	35.0	114.5	32.7	2.8	22.6	10.1	34.7	24.0	126.9
	2009	37.7	14.4	33.0	85.4	31.7	2.3	19.3	8.8	22.6	22.8	107.6

표 7. 연도별 평균 이온농도(mg/L)

연도	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	NH_4^+	비 고
2001	3.021	1.710	2.320	1.340	0.354	0.745	0.235	0.520	광안동 지점
2002	2.092	1.188	1.509	1.059	0.095	0.355	0.168	0.308	"
2003	2.213	1.018	0.751	0.602	0.233	0.449	0.140	0.416	"
2004	2.033	1.092	1.837	1.274	0.207	0.322	0.286	0.101	"
2005	2.761	1.561	0.791	0.654	0.087	0.592	0.114	0.576	"
2006	2.220	1.136	0.957	0.707	0.060	0.452	0.152	0.409	"
2007	3.109	1.944	1.192	1.011	0.157	0.647	0.185	0.757	4개 지점
2008	2.612	1.506	1.248	0.753	0.108	0.453	0.125	0.624	"
2009	1.866	0.910	1.217	0.755	0.096	0.393	0.112	0.413	"

표 8. 항목별 상관분석 결과

광안	H ⁺	EC	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺
H ⁺	1.000									
EC	0.558**	1.000								
SO ₄ ²⁻	0.626**	0.833**	1.000							
Cl ⁻	0.407*	0.879**	0.835**	1.000						
NO ₃ ⁻	0.233	0.651**	0.531**	0.515**	1.000					
Na ⁺	0.020	0.557**	0.423*	0.502**	0.925**	1.000				
K ⁺	0.006	0.347	0.382*	0.417*	0.389*	0.633**	1.000			
Ca ²⁺	0.176	0.830**	0.701**	0.849**	0.578**	0.586**	0.337	1.000		
Mg ²⁺	0.220	0.588**	0.553**	0.610**	0.909**	0.872**	0.400*	0.653**	1.000	
NH ₄ ⁺	0.576**	0.732**	0.901**	0.751**	0.335	0.254	0.239	0.485**	0.406*	1.000

감전	H ⁺	EC	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺
H ⁺	1.000									
EC	-0.080	1.000								
SO ₄ ²⁻	-0.135	0.922**	1.000							
Cl ⁻	-0.200	0.945**	0.919**	1.000						
NO ₃ ⁻	-0.200	0.830**	0.615**	0.701**	1.000					
Na ⁺	-0.180	0.849**	0.760**	0.723**	0.855**	1.000				
K ⁺	-0.243	0.943**	0.851**	0.890**	0.854**	0.759**	1.000			
Ca ²⁺	-0.272	0.864**	0.759**	0.878**	0.843**	0.733**	0.885**	1.000		
Mg ²⁺	-0.205	0.870**	0.780**	0.777**	0.876**	0.984**	0.794**	0.826**	1.000	
NH ₄ ⁺	-0.213	0.882**	0.791**	0.903**	0.708**	0.581**	0.905**	0.800**	0.620**	1.000

광복	H ⁺	EC	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺
H ⁺	1.000									
EC	0.603**	1.000								
SO ₄ ²⁻	0.530**	0.925**	1.000							
Cl ⁻	0.281	0.804**	0.789**	1.000						
NO ₃ ⁻	0.186	0.658**	0.449**	0.345	1.000					
Na ⁺	0.104	0.630**	0.438*	0.356*	0.983**	1.000				
K ⁺	0.148	0.757**	0.764**	0.597**	0.743**	0.785**	1.000			
Ca ²⁺	-0.054	0.673**	0.647**	0.824**	0.482*	0.522**	0.727**	1.000		
Mg ²⁺	0.071	0.646**	0.479**	0.433*	0.953**	0.983**	0.850**	0.603**	1.000	
NH ₄ ⁺	0.528**	0.879**	0.945**	0.859**	0.291	0.264	0.538**	0.639**	0.316	1.000

기장	H ⁺	EC	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺
H ⁺	1.000									
EC	0.058	1.000								
SO ₄ ²⁻	-0.159	0.902**	1.000							
Cl ⁻	-0.207	0.863**	0.901**	1.000						
NO ₃ ⁻	-0.160	0.821**	0.628**	0.634**	1.000					
Na ⁺	-0.235	0.805**	0.613**	0.635**	0.987**	1.000				
K ⁺	-0.170	0.832**	0.825**	0.732**	0.637**	0.672**	1.000			
Ca ²⁺	-0.449*	0.801**	0.915**	0.899**	0.629**	0.654**	0.773**	1.000		
Mg ²⁺	-0.331	0.832**	0.725**	0.702**	0.949**	0.967**	0.763**	0.767**	1.000	
NH ₄ ⁺	-0.169	0.698**	0.809**	0.720**	0.327	0.375	0.876**	0.774**	0.499**	1.000

** 0.05 수준에서 유의한 값임
 * 0.01 수준에서 유의한 값임

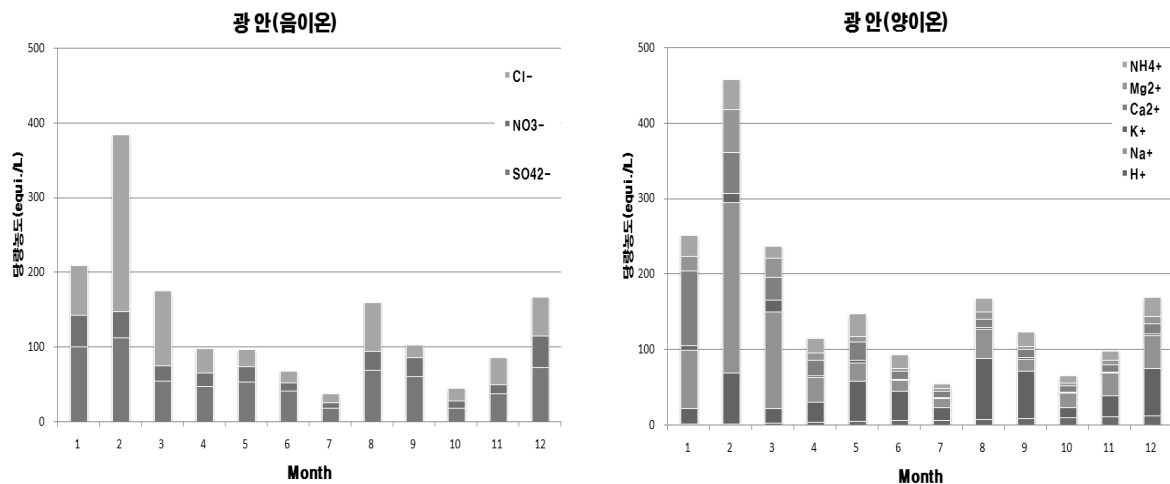


그림 5. 월별 음이온 및 양이온 농도 추이(계속)

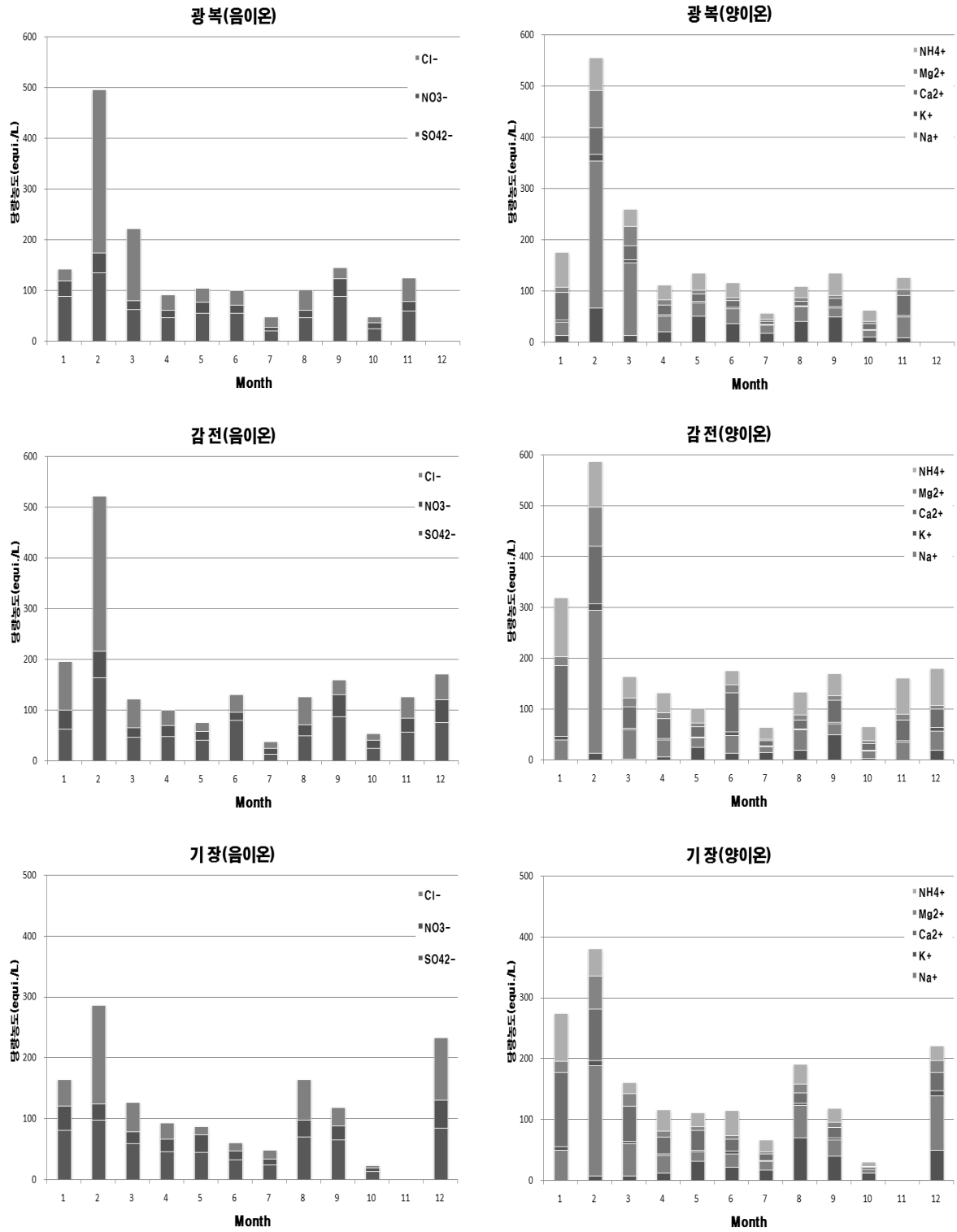


그림 5. 월별 음이온 및 양이온 농도 추이

○ 비해염(非海鹽) 농도 특성

- ▷ 산성비에 의한 생태계의 영향을 정확히 파악하기 위해서는 침적량에 의한 평가가 중요하며 침착되는 물질 중 자연적 발생에 의한 것이 많이 포함되어 있고 부산과 같이 연안지역에서는 해염입자의 기여가 크므로 인위적인 기원에 의한 침적량 파악에는 해염입자 기여분(해양 유래 성분)을 확실하게 추정하고 이것으로부터 비해양(非海洋) 유래성분(nss : non sea salt)의 양을 산출할 필요가 있다.
- ▷ Na⁺기준에 의한 방법으로 비해양 유래성분을 산정하고 있으며, 이것은 강우중에 함유된 Na⁺량을 모두 해양기원으로 하고, 해양에서 유래한 성분농도 비율은 해양-대기(구름)-강우중으로 변화하지 않는다는 가정하에서 산출한 것이다.
- ▷ 표 9와 그림 6에는 SO₄²⁻ 중 인위적인 기원인 nss-SO₄²⁻의 비율을 나타내었으며, 각 지점에서 nss-SO₄²⁻의 연평균 비율은 광안동 90.3, 광복동 88.5, 감전동 90.7, 기장읍 85.6%로 기장읍 지점이 가장 낮게 나타났으며 감전동 지점이 가장 높게 나타나 인위적인 발생원의 영향을 상대적으로 많이 받는 것으로 나타났다.
- ▷ 월별 nss-SO₄²⁻의 비율은 광안동 72.0~96.9, 광복동 72.7~97.6, 감전동 79.4~97.1, 기장읍 74.3~95.9%의 범위였으며 2~3월에 가장 낮은 비율로 나타났고, 9월에 기장을 제외한 모든 지점에서 가장 높은 비율로 나타났다.

표 9. 월별 nss-SO₄²⁻의 비율(%) 추이

지점 월	광안동	광복동	감전동	기장읍
1	90.6	96.4	92.8	92.6
2	75.9	74.5	79.4	77.5
3	72.0	72.7	85.1	74.3
4	91.8	91.8	91.9	88.8
5	94.5	94.3	94.6	92.4
6	95.7	93.8	94.6	89.7
7	92.7	90.4	89.5	89.4
8	93.3	92.3	90.0	86.8
9	96.9	97.6	97.1	91.2
10	86.8	93.5	93.4	91.7
11	90.5	91.7	92.9	-
12	92.9	-	94.2	95.9
평균	90.3	88.5	90.7	86.5

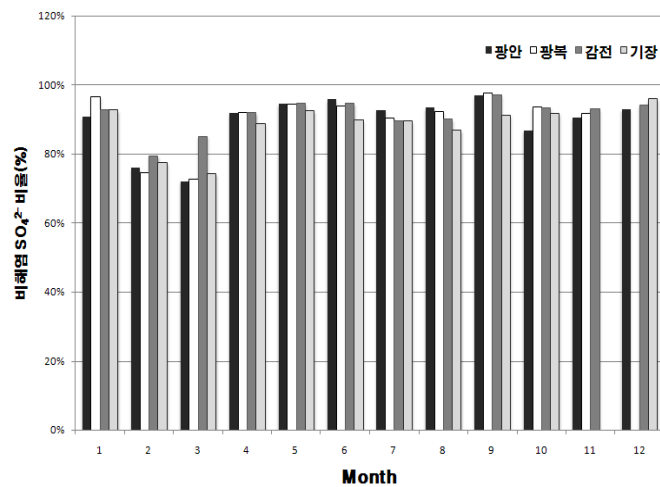


그림 6. 월별 nss-SO₄²⁻의 비율 추이

○ 습성강하물 침적량($gm^{-2}yr^{-1}$)

- ▷ 강우에 의한 습성강하물 침적량은 농도(mg/L)에 강우량(mm)을 곱하여 산출하였으며 산정된 부산지역의 연간 평균 침적량은 총 음이온이 $6.726 gm^{-2}yr^{-1}$ 및 총 양이온이 $2.956 gm^{-2}yr^{-1}$ 으로 음이온/양이온 비율은 2.24로 전년도의 2.57보다 낮게 나타나 양이온의 침적량이 상대적으로 높게 나타났다. 국립환경과학원에서 2008년 조사한 전국평균 음이온/양이온 비율은 2.32로 비유사한 결과를 나타내고 있다.
- ▷ 표 10에는 각 성분별 연간 침적량을 나타내었으며, 항목별 침적량($gm^{-2}yr^{-1}$)은 SO_4^{2-} 3.186, NO_3^- 1.562 Cl^- 1.978, Na^+ 1.221, K^+ 0.157, Ca^{2+} 0.671, Mg^{2+} 0.182, NH_4^+ 0.724, H^+ 0.041 등으로 나타나 양이온 중에는 SO_4^{2-} 의 침적량이 가장 많았으며, 음이온 중에는 Na^+ 의 침적량이 가장 많은 것으로 나타났다.
- ▷ 2008년도 대비 NO_3^- 를 제외한 모든 항목에서 높게 나타났으나 침적량은 강우량에 따라 총량이 달라지므로 특히 7월의 경우 집중호우에 따른 강우량의 증가로 총 이온성분의 농도가 높아진 것으로 보인다.

표 10. 연간 습성강하물 침적량 ($gm^{-2}yr^{-1}$)

지점,연도	음이온				양이온						
	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	합계	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	NH_4^+	H^+	합계
광안	3.063	1.417	1.867	6.346	1.184	0.169	0.522	0.163	0.461	0.053	2.552
광복	3.422	1.466	2.533	7.421	1.453	0.125	0.487	0.192	0.702	0.047	2.959
감전	3.318	1.888	2.094	7.300	1.250	0.185	1.060	0.212	1.060	0.027	3.767
기장	3.584	2.038	2.530	8.152	1.852	0.193	1.529	0.348	0.510	0.035	4.432
2009년 평균	3.186	1.562	1.978	6.726	1.221	0.157	0.671	0.182	0.724	0.041	2.956
2008년 평균	2.843	1.639	1.358	5.840	0.820	0.118	0.493	0.136	0.680	0.026	2.273
'08년(전국)	2.90	2.32	1.51	6.73	1.01	0.44	0.54	0.08	0.81	0.02	2.90

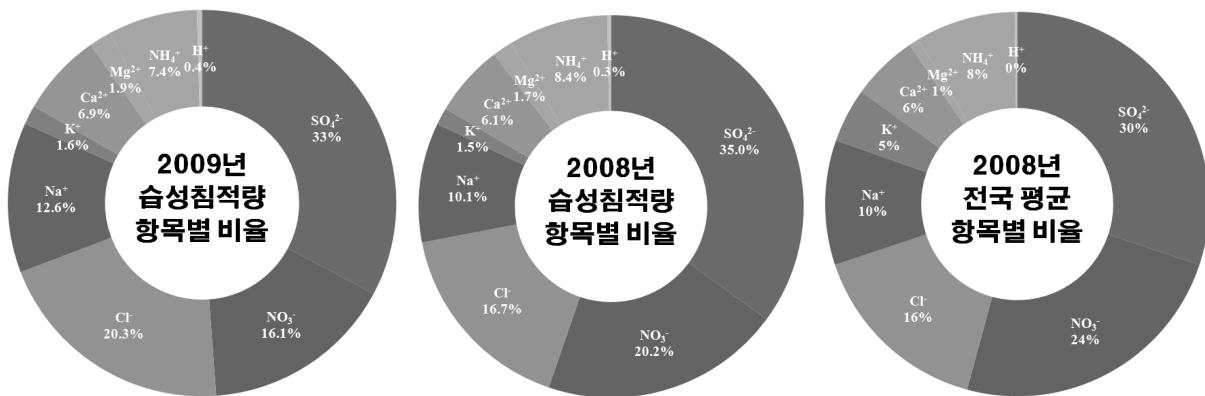


그림 7. 습성강하물 항목별 비율

▷ 주요 이온성분의 월별 침적량은 그림 8과 같으며 2월을 제외하면 전반적으로 하절기로 갈수록 증가 추세이며 강수량이 가장 많았던 7월에 최대 침적량을 나타내었고 그 뒤 강수량 감소에 따라 침적량도 감소하는 경향을 나타내었다.

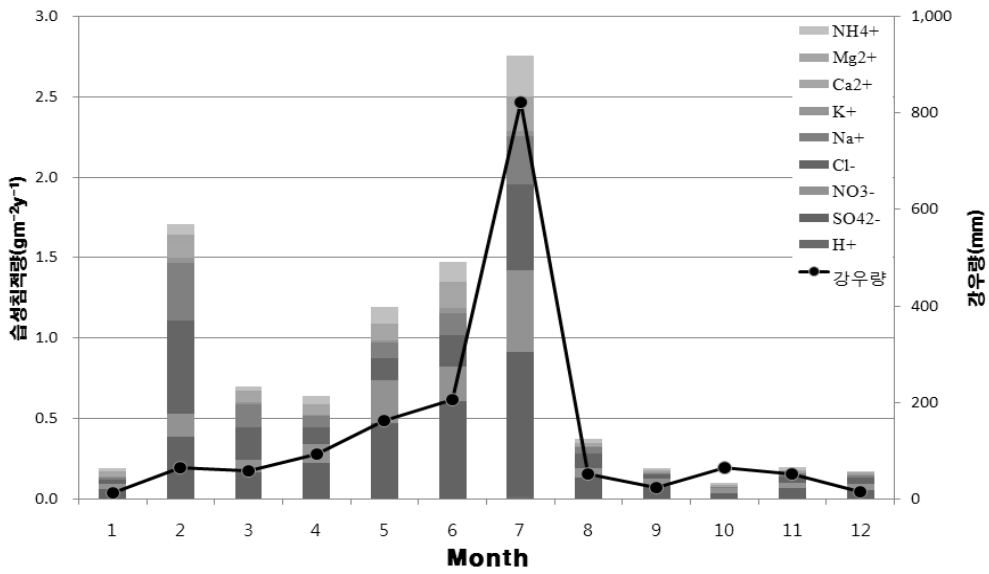


그림 8. 월별 이온성분의 침적량 추이