

산성강하물 조사

대기보전과 : 송복주

과 장 : 지기원

부산지역 산성강하물 특성의 지속적인 모니터링을 통하여 대기환경정책의 기초 자료로 활용하고 대기오염물질 장거리 이동현상의 객관적 자료 확보

□ 조사개요

- 조사기간 : 2004년 1월 ~ 12월(연중 강우시)
- 조사지점 : 4개 지점(광복, 감전, 기장, 광안)

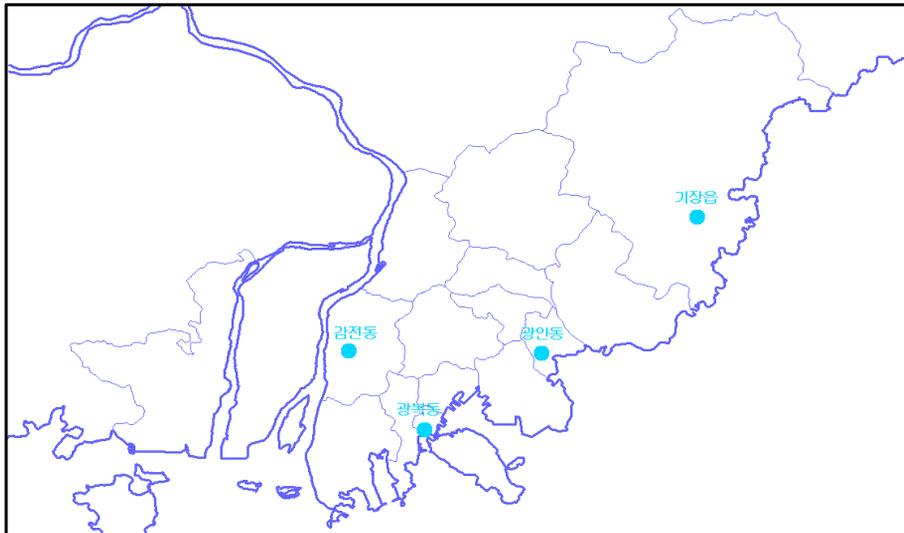


Fig. 1. Monitoring site of rainfall

- 조사항목 :
 - ▷ 4개 지점(전측정소) : pH, 강수량, 전기전도도
 - ▷ 광안동 측정소 :
 - 강수일 별 우수 : 이온성분, 중금속성분
 - 월별 총합 우수 : 먹는물 기준 43항목

○ 조사방법

▷ 측정분석 정도관리(QA/QC)

강수시료의 화학적 분석과 함께 분석시료의 신뢰도를 높이기 위하여 이온균형과 전기전도도를 검토하였으며 분석결과에 문제가 있다고 판단되는 시료에 대하여서는 재분석을 실시하여 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

수용액 중에서 측정 전기전도도 값(measure conductivity) 계산 전기전도도 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 $\lambda(\text{cm}^2 \cdot \text{S}_{\text{int}})$	이온	g당량	이온 당량 전도도 $\lambda(\text{cm}^2 \cdot \text{S}_{\text{int}})$
H ⁺	1	349.8	SO ₄ ²⁻	48.03	80.02
NH ₄ ⁺	18.04	73.55	NO ₃ ⁻	62.01	71.46
Ca ²⁺	20.04	59.50	Cl ⁻	35.45	76.35
Na ⁺	22.97	50.10	CO ₃ ²⁻	30.01	72
K ⁺	39.10	73.50	SO ₃ ²⁻	40.03	72
Mg ²⁺	12.15	53.03	HCO ₃ ⁻	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 성분인 SO_4^- , NO_3^- , Cl^- 은 미국 DIONEX社 DX-120 이온크로마토그래피로 분석하였고, 양이온 성분인 Na^+ , K^+ , Ca^+ , Mg^+ 은 미국 VARIAN社 spectrAA 220-FS 원자흡광광도계 및 Agilent사의 ICP-Mass를 혼용하였고, NH_4^+ 는 미국 VARIAN社 Cary-3 자외선분광광도계를 이용한 인도-페놀법으로, 중금속성분은 미국 Agilent사의 ICP-Mass를 이용하여 분석하였다. 이온성분의 농도(C)의 경우에도 강우량을 고려한 가중평균으로 구했다.

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

□ 결과 및 고찰

○ 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 분석 자료의 신뢰성을 평가하기 위하여 이온균형 검토는 필수적이다. 본 조사에서는 '04년도 채취된 강우시료에 대한 회기분석 및 상관성을 분석한 결과 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 국립환경연구원에서 전국을 대상으로 한 5년간 분석한 결과와 유사하였으며 기울기가 0.873이며 R^2 이 0.9934로 양이온과 음이온간의 이온균형은 비교적 양호한 관계를 나타내고 있다.

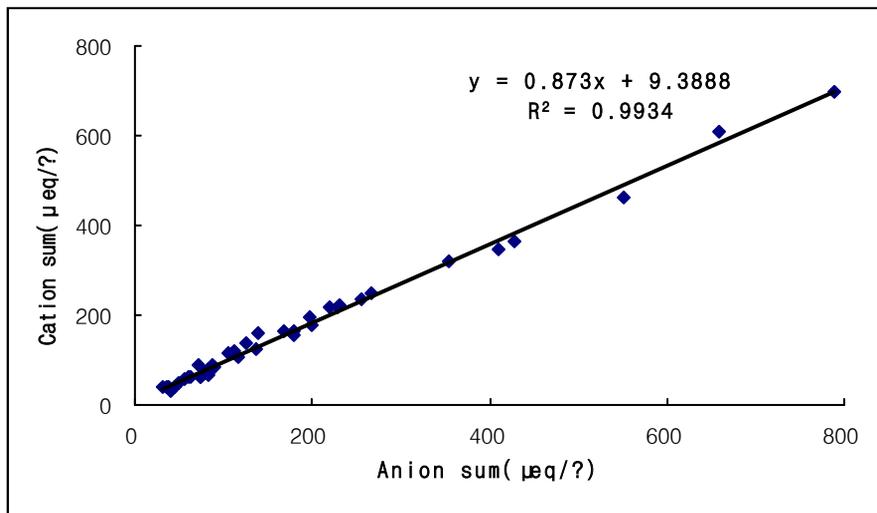


Fig. 2. Relationship between total cation and anion concentration

▷ 전기전도도(Ion Conductivity) 검토

전기전도도는 일반적으로 저항의 역수로 정의되며 용액중의 이온의 세기를 신속하게 평가할 수 있는 항목으로써 각 이온의 당량전도도를 이용하여 계산된 전기전도도와 비교로서 이온성분의 분석결과를 평가할 수 있다. Fig. 3은 본 조사에 있어서의 계산전기전도도(calculated conductivity)와 자동측정기를 통하여 측정전기전도도(measured conductivity)에 대한 회기분석 및 상관성을 분석한 결과를 나타내고 있으며 기울기가 0.8647, R²이 0.8614로 국립환경연구원의 결과보다는 다소 상관도가 낮게 나타났으나 비교적 양호한 결과를 보이고 있다. 국립환경연구원의 경우 채취지점이 30여개나 되고 측정시료의 개수가 상대적으로 많아 양호한 결과 산출이 용이할 것으로 판단되며 우리원의 경우 4월 7일(강우량 3.7) 및 11월 26(강우량 2.4)일 시료가 상관성이 매우 낮아 재 실험을 통한 검증이 실시되었어야 하나, 채취시료의 양이 적어 재검증 절차없이 자료를 확정된 결과로 이 두 시료를 제외한다면 본조사의 상관성도 상당히 양호한 결과를 나타낼 것으로 평가된다.

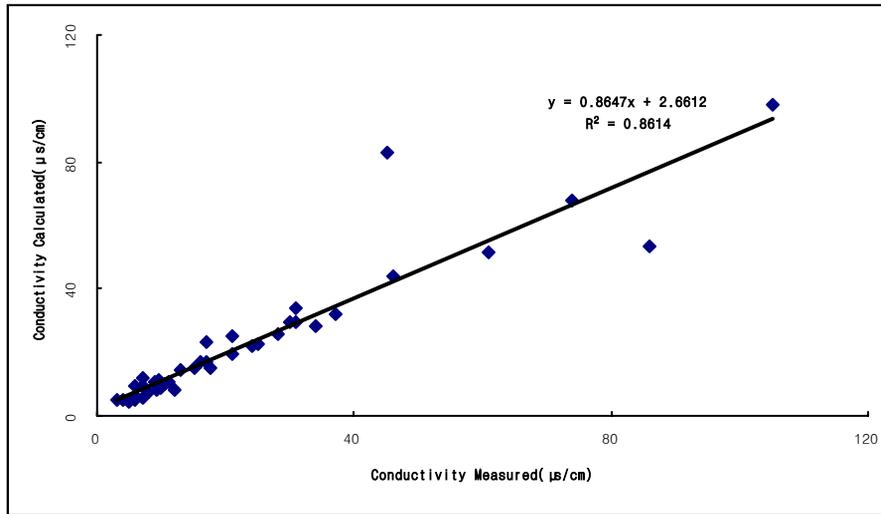


Fig. 3. Relationship between measured conductivity and calculated conductivity

○ 강우량과 pH

▷ pH와 강우량과의 관계

강수의 화학적 특성에 영향을 미치는 대기중의 오염물질들은 washout과 rainout에 의해서 강우 중에 흡착 또는 용해되어 pH변화를 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 대기중에 존재하는 산성물질 및 알칼리성 물질들이 초기강우시 강우의 세정효과(washout)에 의해 pH값에 영향을 많이 미친 결과이며, 강우량이 많을수록 대체적으로 그 변화폭이 좁아지면서 거의 일정한 값을 나타내고 있는데 이는 많은 양의 강우시에는 대기 중의 오염물질에 의한 pH 변화요인은 거의 없고 rainout에 의해 형성된 구름의 화학적 조성에 의한 pH 변화가 지배적으로 작용함을 알 수 있다.

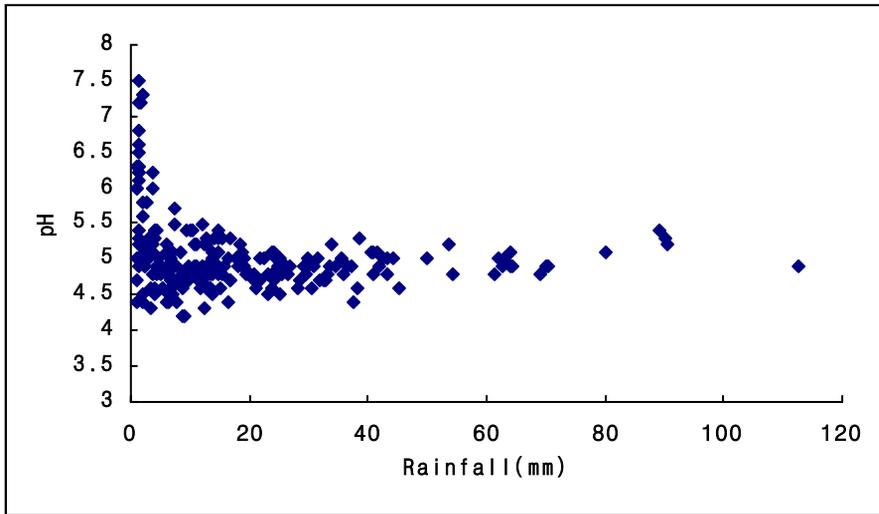


Fig. 4. Distribution of relation between pH and rainfall

▷ pH별 강우분포

Charlson과 Rodhe에 의하면 NH_3 나 CaCO_3 와 같은 염기성 화합물이 없는 곳에서 자연기원 화합물만에 의해 강수의 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 강수의 pH가 4.8~5.0의 값을 나타내고 있음을 보고하고 있다. 이와 같은 연구결과를 토대로 강수의 pH가 5.0 이하인 경우를 산성비로 정의해야 한다는 김만구의 및 Seinfeld와 Pandis, 등의 국내외의 주장이 최근 설득력 있게 받아들여지고 있다.

이런 근거를 바탕으로 부산지역 '04년 강수 분포를 pH 5.0과 5.6으로 구분하여 인위적인 오염에 의한 강우 일수를 파악하고자 하였으며 Table 2, Fig. 5로 나타내었다. 측정기간 중의 pH분포는 총 유효강우일은 79일이었으며 유효 측정수는 광안동 68일, 광복동 63일, 감전동 58일, 기장읍 41일이었다. 총 231회 유효 측정일수 중 5.6초과가 20회, 5.0~5.6가 80회, 5.0미만이 131회로 나타나 이론적 산성비라고 할 수 있는 5.6이하의 강수비율은 91.3%로 나타났으나 인위적인 오염에 의한 실질적인 산성우라 할 수 있는 5.0미만의 강수 비율은 56.7%이었다.

Table 2. Rainfall day according to pH distribution

구간	광안	광복	감전	기장	계	
					일수	%
5.0 미만	43	44	26	18	131	56.7
5.0~5.6	15	18	29	18	80	34.6
5.6 초과	10	1	4	5	20	8.7
계	68	63	59	41	231	100

지점별로는 광안동 지점이 5.6초과 비율이 상대적으로 높게 나타났고 감전, 기장 지점이 5.0미만 비율이 낮게 나타나 강서 및 기장지역의 경우 주변 개활지가 인접하여 알카리성 토양성분의 중화효과가 일부 작용한 결과라 추정된다

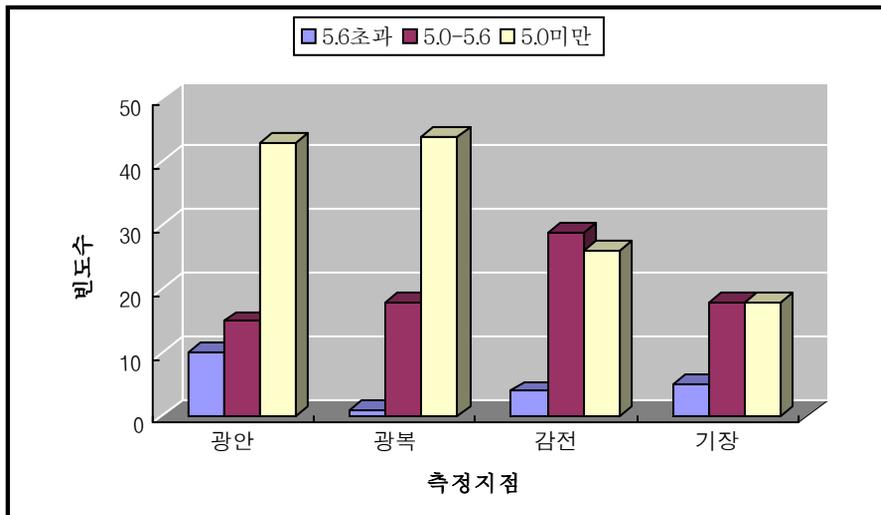


Fig. 5. Number of days according to pH distribution

▷ pH 공간분포

Fig. 6, 7은 부산지역의 pH 공간분포를 나타낸 것으로 2003년과 2004년의 양상이 비슷하게 나타났다. 광복동 지점을 중심으로 하고 선박의 입출항이 잦은 부두지역의 pH 농도 분포가 가장 낮게 나타났으며, 다음으로는 부산지역의 대표적인 인구밀집지역이며 상업지역인 서면을 중심으로 동남향으로 가로지르는 중심권과 개활지가 상대적으로 많고 부산의 외곽에 위치한 감전서북쪽 지역과 기장 북부지역

을 연결하는 외곽권 순으로 높게 나타났으며 전체적으로 동남 방향을 축으로 등농도 곡선이 나타남을 알 수 있다.

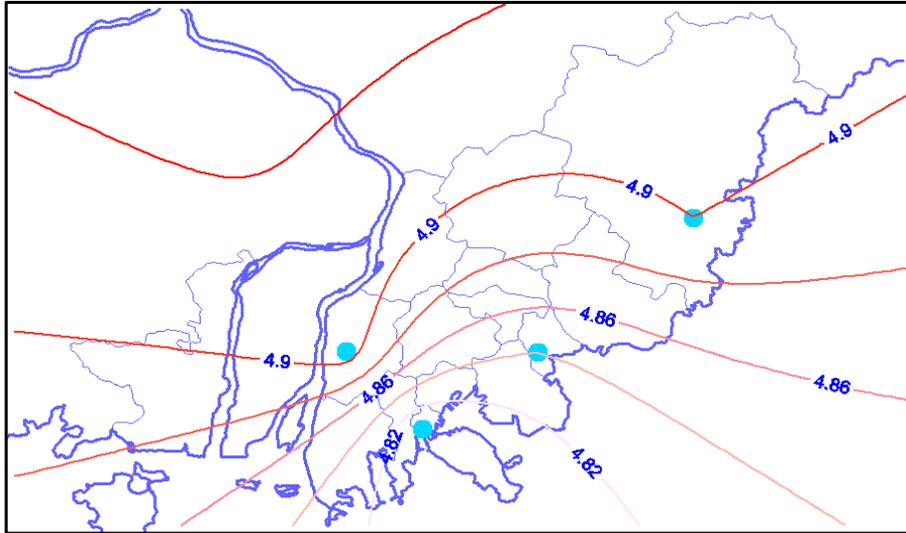


Fig. 6. Spatial distribution of pH in busan(2004)

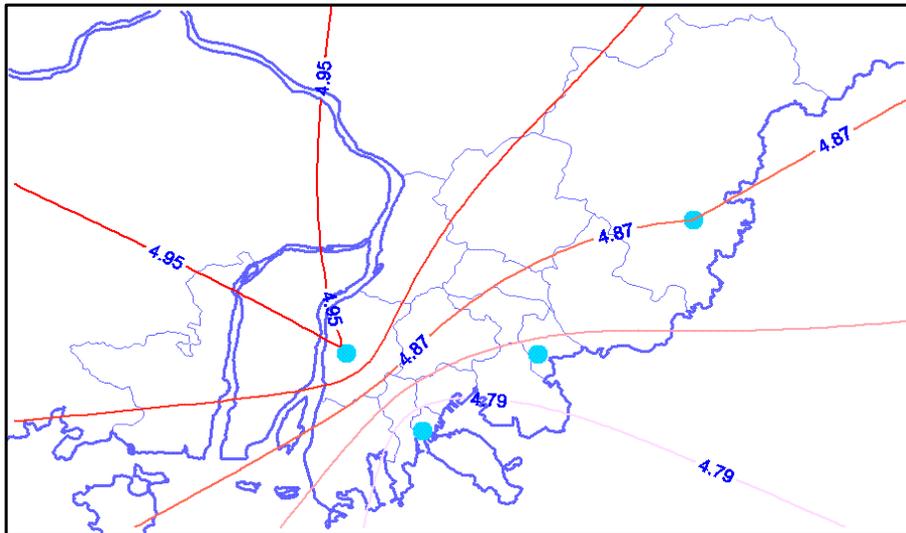


Fig. 7. Spatial distribution of pH in busan(2003)

▷ 강수량 및 월평균 pH 변화

'04년도의 측정소별 누적강수량과 강우산도를 Table 3과 Fig. 8에 나타내었으며 강수의 pH를 이해하기 위해서는 누적강수량을 포함한 강우강도 및 Rainout과 Washout의 두 과정을 함께 해석하는 것이 필요하다. 특히 대기오염물질의 세정효과는 초기강우 1mm이내에서 크게 감소되며 강우강도나 우수물방울의 크기, 화학 조성, 입자의 크기 등에 따라 현저한 차이를 나타내는 것으로 보고되고 있다.

각 측정소별 월평균 pH는 광안동이 4.7~6.4, 광복동 4.4~5.0, 감전동 4.8~5.5, 기장읍 4.8~7.0의 분포를 나타내고 있으며 전체적으로 11월에 광복동에서 4.4로 최저를 기록했으며 1월에 기장읍에서 7.0으로 최고를 나타냈다.

Table 3. Monthly mean pH and cumulative rainfall

월별	광안동		광복동		감전동		기장읍	
	pH	강수량 (mm)						
1월	6.4	2.9					7.0	2.8
2월	4.9	66.1	4.9	76.2	5.0	73.6	5.0	76.0
3월	4.8	46.3	5.0	39.7	5.0	34.7	5.4	5.5
4월	4.9	188.8	4.9	192.2	5.0	151.2	5.0	163.0
5월	4.7	184.4	4.7	201.0	4.8	155.5	4.8	225.6
6월	5.0	118.3	4.9	149.2	5.2	128.4	5.3	15.3
7월	4.8	60.0	4.7	64.3	5.0	83.1	4.9	66.9
8월	4.9	201.8	4.9	202.4	5.0	286.8	5.0	290.1
9월	4.8	190.0	4.7	173.0	4.8	132.7	-	-
10월	4.8	15.7	4.7	7.0	-	-	4.8	35.1
11월	4.7	18.5	4.4	23.5	5.5	46.3	-	-
12월	4.8	20.2	5.0	22.4	5.3	14.6	-	-
평균	4.8	1125.9	4.8	1162.9	4.9	1119.3	4.9	883.9

월 강수량은 8월에 최고 1월에 최저치를 나타내었고 1월은 월 강수량이 너무 적어 대기중에 부유하고 있는 알칼리성 토양입자의 Washout기구가 주로 작용한 것으로 판단되며 누적강수량이 수 mm를 초과하지 못한 결과로써 초기강우(2mm)시

산성 중화작용에 기여하는 입자상 알칼리성 물질(Ca^{2+} , NH_4^+ 등)이 제거되고 이후 가스상의 산성물질(SO_4^- , NO_3^- 등)이 강우의 pH 저하에 기여한다는 강수의 세정특성을 다룬 타 연구 결과와 일치하고 있다.

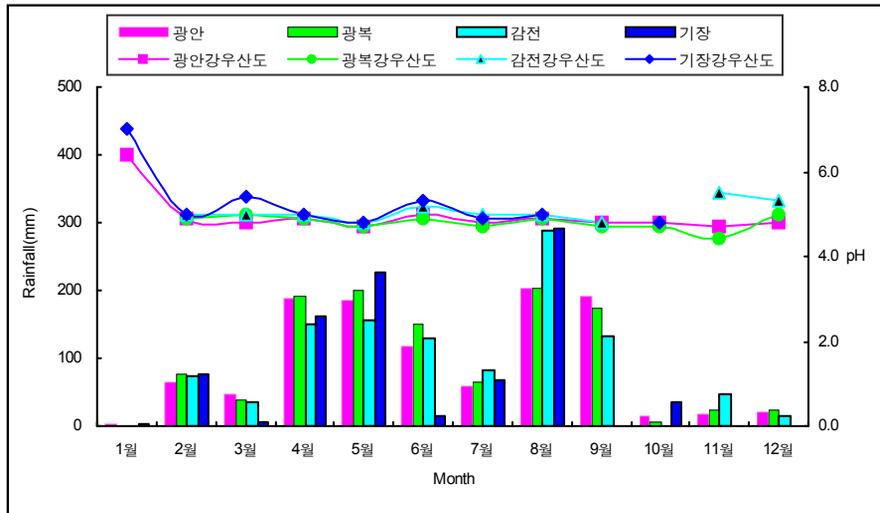


Fig. 8. Tendency of monthly mean pH and rainfall

▷ 연평균 pH 변화

'94년부터 부산지역의 연평균 pH 변화추이를 Table 4와 Fig. 9에 나타내었다. 감전동은 '97년 pH 3.6으로 가장 낮았으며 '00년 pH 5.3으로 가장 높았고 광복동은 '94년, '99년, '02년 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 '98과 '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

'04년도 부산지역 4개 지점에서 측정한 연평균 pH는 4.9이었으며 지점별로는 4.8~4.9의 분포를 나타내었고 광복동이 pH 4.8로 '03년 대비 0.1상승하였으며 타 측정지점은 동일한 값을 나타내어 전체적으로 다소 상승한 것으로 나타났다.

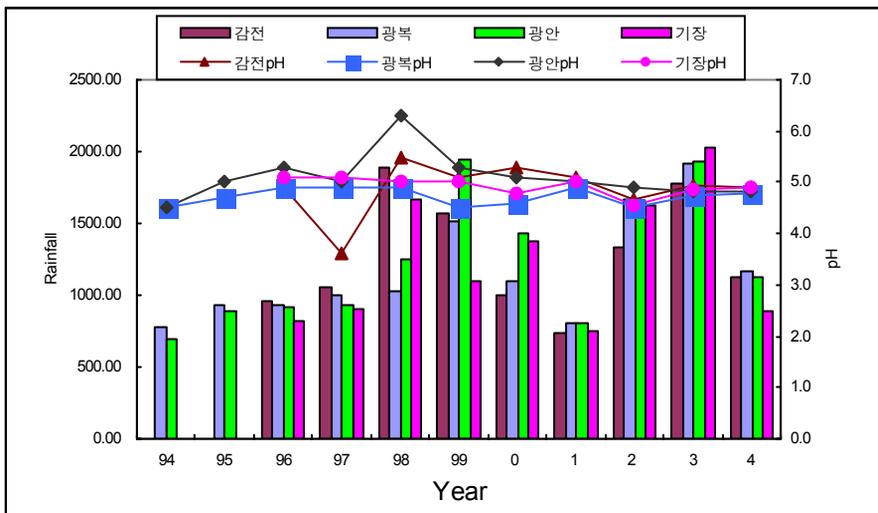


Fig. 9. Tendency of annual mean pH and rainfall at each site

▷ 주요 도시 pH (2003년)

환경부는 산성강하물의 침적량을 파악하기 위해 80~100Km격자체제를 가상하여 전국적으로 32개소의 산성강하물 측정소를 설치·운영하고 있다. Table 5는 주요 도시의 '03년 강수량 가중 연평균 pH를 나타낸 것으로 한반도 지역에 대한 평균은 4.7이었으며 '02년에 비해 다소 낮은 값을 나타내었다. 각 주요도시의 지역별 pH는 4.7 ~ 5.0범위로 지역에 따라 다소 차이를 나타내고 있으며 부산지역의 환경부 조사지점인 덕천동 site는 4.9로써 한반도 전체평균 4.7에 비해 다소 높은 pH를 나타내었다.

Table 5. pH value of major city in Korea. 2003.

No.	Site	pH	No.	Site	pH
1	Seoul(bulkwang)	4.8	5	Busan(Deokcheon)	4.9
2	Incheon(Guwol)	4.6	6	Kwangju(Nongseong)	5.0
3	Daejeon(Guseong)	4.7	7	Jeju(Gosan)	4.8
4	Daegu(Jisan)	4.8		Korea Average	4.7

○ 습성강하물의 이온성분

▷ 이온성분 농도

부산지역 강우의 이온성분 분석은 2001년 하반기부터 실시하여 왔으며 연간 가중 평균농도를 Table 6에 나타내었다. '04년의 경우 음이온 성분은 SO_4^{2-} 가 2.033mg/l, NO_3^- 1.092mg/l 및 Cl^- 1.837mg/l로써 $SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^-$ 의 순서로 나타났으며, 양이온 성분은 Na^+ 이 1.274mg/l, K^+ 0.207mg/l, Ca^{2+} 0.322mg/l, Mg^{2+} 0.286mg/l, NH_4^+ 0.101mg/l로써 $Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > NH_4^+$ 의 순서로 나타났다. '03년과 비교하여 '04년의 경우 해수 중의 함량이 높은 Cl^- , Na^+ 및 Mg^{2+} 성분이 2배 이상 뚜렷한 증가를 보였으며 이는 '04년 강우가 '03년에 비하여 전체적으로 해양의 영향이 많이 작용한 것으로 추정된다.

Table 6. 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
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	

▷ pH와 이온성분 상관성

강우의 pH변화에 따른 이온성분간의 상관관계를 규명하고자 강우별 이온성분을 당량이온 농도로 환산한 평균과 pH를 5.6초과, 5.0~5.6, 5.0미만의 구간별로 정리하여 Fig. 10에 나타내었다. 음이온 성분의 경우 pH 5.6 초과구간에서의 Cl⁻이온의 증가가, 양이온 성분의 경우는 Na⁺, Mg²⁺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 추정된다.

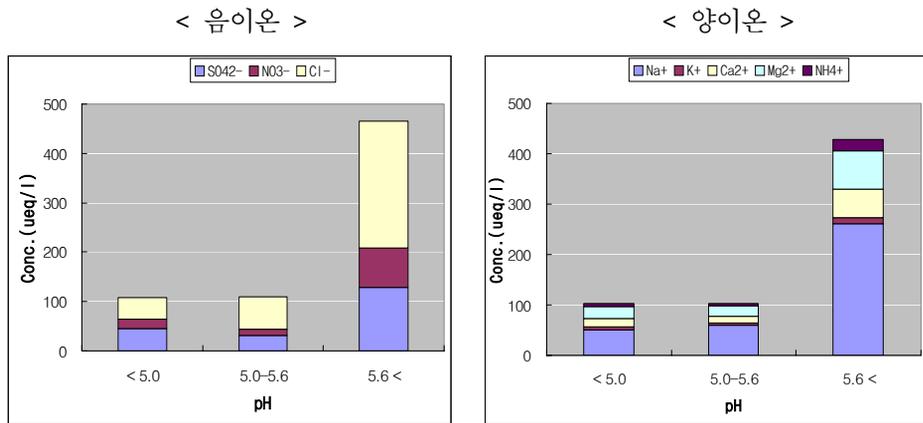


Fig. 10. Variation of ion equivalent concentration on pH value

▷ 이온성분의 상관도 분석

강수중에 함유된 주요 이온성분들간의 상호관계 파악은 산성도 형성의 인과관계를 추정하는데 필요한 과정으로써 일반적으로 이온성분 농도를 이용하여 상관분석을 실시한다. Table 7은 '04년 광안리 지점에서 채취된 강우의 상관분석 결과를 나타낸 것으로 pH는 산성원인 물질로 알려진 SO_4^{2-} , NO_3^- 이온과는 상관성이 낮게 나타난 반면 Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} 의 상관도가 높게 나타나 해안에 위치한 부산지역의 특징을 잘 표현하고 있다.

SO_4^{2-} 이온은 양이온 성분중 Mg^{2+} 와 가장 상관도가 높게 나타났고, NO_3^- 이온은 양이온 성분중 Ca^{2+} 와 가장 상관도가 높았으며, Cl^- 이온은 Na^+ 와 높은 상관관계를 나타냈는데 이를 통하여 산성도를 유발하는 음이온들의 강우중 존재형태를 추정할 수 있다. 또한 강우량의 경우 대부분의 측정된 Factor와 음의 상관관계를 가졌으며 상대적으로 SO_4^{2-} , NO_3^- 이온과는 음의 상관계수가 높아 강우량이 많을수록 SO_4^{2-} , NO_3^- 농도는 감소하는 경향이 나타났다.

Table 7. Correlation coefficient among the measured factor

	pH	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	NH_4^+	강우량
pH	1.000	0.313	0.3256	0.5632	0.6085	0.3077	0.1362	0.4672	0.2622	-0.168
SO_4^{2-}	0.313	1.000	0.9016	0.7092	0.783	0.7437	0.7009	0.8771	0.6984	-0.44
NO_3^-	0.3256	0.9016	1.000	0.5825	0.6606	0.6818	0.8039	0.7428	0.566	-0.48
Cl^-	0.5632	0.7092	0.5825	1.000	0.9663	0.5585	0.5572	0.7985	0.4818	-0.268
Na^+	0.6085	0.783	0.6606	0.9663	1.000	0.6586	0.5242	0.8544	0.4991	-0.319
K^+	0.3077	0.7437	0.6818	0.5585	0.6586	1.000	0.3082	0.7552	0.5835	-0.239
Ca^{2+}	0.1362	0.7009	0.8039	0.5572	0.5242	0.3082	1.000	0.5112	0.2391	-0.405
Mg^{2+}	0.4672	0.8771	0.7428	0.7985	0.8544	0.7552	0.5112	1.000	0.603	-0.427
NH_4^+	0.2622	0.6984	0.566	0.4818	0.4991	0.5835	0.2391	0.603	1.000	-0.238
강우량	-0.168	-0.44	-0.48	-0.268	-0.319	-0.239	-0.405	-0.427	-0.238	1.000

▷ 이온성분 침적량

강우에 의한 연간 이온성분의 습성침적량은 기중 연평균농도에 연간 강우량을 곱하여 산출하였으며 산정된 광안동지점의 연간 이온성분침적량은 총 음이온이 $5.588\text{gm}^{-2}\text{yr}^{-1}$ 및 총 양이온이 $2.466\text{gm}^{-2}\text{yr}^{-1}$ 로 나타났다.

각 이온성분의 연간침적량을 살펴보면 음이온 성분은 SO_4^{2-} 이 $2.289\text{gm}^{-2}\text{yr}^{-1}$, NO_3^- 이 $1.230\text{gm}^{-2}\text{yr}^{-1}$ 및 Cl^- 이 $2.069\text{gm}^{-2}\text{yr}^{-1}$ 였고, 양이온 성분은 Na^+ 이 $1.434\text{gm}^{-2}\text{yr}^{-1}$, K^+ 이 $0.233\text{gm}^{-2}\text{yr}^{-1}$, Ca^{2+} 이 $0.363\text{gm}^{-2}\text{yr}^{-1}$, Mg^{2+} 이 $0.322\text{gm}^{-2}\text{yr}^{-1}$, NH_4^+ 이 $0.114\text{gm}^{-2}\text{yr}^{-1}$ 으로 나타났다.

▷ 비해양기원 이온성분

강우의 화학적 특성을 좌우하는 요인으로는 크게 인위적인 요인과 자연적인 요인으로 구분할 수 있는데 우리나라와 같이 해양에 접한 지역에서는 해양의 영향이 상당량 차지한다. 산성강하물의 침적 특성에 대한 정확한 해석을 위해서는 해양기원을 제외한 성분, 즉 비해양기원 이온성분 침적량을 산출할 필요가 있다. 이온성분의 비해양기원은 nss(non sea salt)로 표시하는데 강우중의 Na^+ 성분이 인위적인 발생원 및 토양성분 등에 의한 발생을 무시할 수 있다고 가정하면 Na^+ 를 해양기원에 의한 지표물질(Indicator)로 가정하여 산출한다. '04년 광안동 지점의 연평균 비해양기원 주요 이온성분 농도는 음이온성분 중 SO_4^{2-} 1.713mg/l , 양이온성분 중 Ca^{2+} 가 0.274mg/l 로 나타나 비해양기원이 약 85%정도를 차지하는 것으로 나타났다. 이는 한반도의 연평균 비해양기원이 90%이상 차지하는 환경부의 연구결과와는 다소 차이가 있으나 해안에 접한 측정지점의 특성을 반영하는 결과라 사료된다.

○ 기타성분

▷ 중금속 성분

강우 중의 중금속성분을 모니터링하기 위하여 2003년 10월부터 음용수 기준에 포함된 강수의 수용성 성분 9개 항목을 분석하였으며 '04년 월별 중금속성분 농도는 Table 8과 같다. 강우 중에 분석된 대부분의 검사항목은 먹는 물의 정량한계 미만으로 나타나 ND로 표시하였고 일부 금속성분 중 Zn이 3월에 최고 620.8ppb , Mn이 1월에 최고 43.9 , Cu가 5월에 81.7 , Al이 1월에 43.5ppb 를 조사되었으며, 연평균 농도는 Zn이 172.4 , Cu는 28.9 , Mn은 5.1ppb 로 나타났고 나머지 항목은 정량한계 미만으로 나타나 우수 중의 중금속 오염은 미미한 것으로 조사되었다.

Table 8. Concentration of metal in Rainfall (unit : $\mu\text{g}/\ell$)

	Mn	Cu	As	Pb	Zn	Cd	Fe	Cr	Al
먹는물기준	300	1000	50	50	1000	10	300	50	200
1월	43.9	26.0	ND	ND	557.9	ND	ND	ND	43.5
2월	9.5	9.2	ND	ND	67.8	ND	ND	ND	27.0
3월	37.8	47.9	ND	ND	620.8	ND	ND	ND	34.7
4월	7.8	35.1	ND	ND	134.3	ND	ND	ND	ND
5월	ND	81.7	ND	ND	184.5	ND	ND	ND	ND
6월	5.3	ND	ND	ND	175.3	ND	ND	ND	ND
7월	5.2	59.3	ND	ND	264.4	ND	ND	ND	23.8
8월	ND	10.3	ND	ND	144.5	ND	ND	ND	ND
9월	ND	8.7	ND	ND	129.4	ND	ND	ND	ND
10월	ND	ND	ND	ND	130.9	ND	ND	ND	ND
11월	5.5	11.3	ND	ND	279.0	ND	ND	ND	ND
12월	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	23.0
평균	5.1	28.9	ND	ND	172.4	ND	ND	ND	ND

▷ 월 종합분석

우리나라의 연 평균 강수량은 1,283mm로 세계평균 973mm의 1.3배이지만 연강수량의 2/3가 6~8월의 장마와 태풍기간에 집중되고 갈수기가 길어 수자원 관리여건은 열악한 편이다. 지금까지는 대규모 댐 개발을 통하여 수자원을 확보해 왔으나 댐 개발적지가 소진된 상태이며 대규모 댐건설에 소요되는 막대한 비용과 수몰지역의 주민들 반발로 대체 수자원의 개발과 적절한 물 수요관리가 시급한 실정이다. 정부에서는 인천, 대전 등 월드컵경기장과 학교 등 관공서에 빗물이용시설을 설치하였고, 수도법 등 관련법에 근거조항을 마련하여 빗물의 효율적 이용을 유도하고 있으나 빗물이용시설의 설치 및 관리기준만 제시하고 있고 우수의 질을 가늠하는 화학적 조사는 배제되어 있어 우수성분의 조사를 통한 이용목적에 부합하는 주요성분 기준이 관리기준에 포함하여야 함은 당연하다 할 것이다. 이러한 점에 착안하여 우리원에서는 '04년 광안동지점 강수시료를 합하여 월별로 먹는물 기준 43개 항목에 대한 검사를 실시하여 성분기준의 기초자료를 제공하고 정부의

『물절약 종합대책』에 기여하고자 하였다. '04년 1월, 11월, 12월은 강수량이 적어 먹는물 기준 분석에서 필요한 용량이 확보되지 못하여 분석할 수가 없었으며 2월에서 10월까지의 분석결과를 Table 9에 나타내었다. 분석결과는 2월의 탁도 항목이 기준에 미달하였고 pH는 매월 부적합한 것으로 나타났다. pH의 경우 공기 중 이산화탄소의 빗물용해를 근거로 하는 이론적인 값이 5.6이므로 우수의 이용을 위한 기준 제정시에는 먹는물 기준과는 달리 설정함이 타당할 것으로 사료된다. 다른 검사항목은 pH를 제외한 전항목에서 기준에 훨씬 못미치는 것으로 나타나 전반적으로 우수는 상당히 양호한 수질을 가지고 있어 특수한 용도이외에는 간단한 수처리 시설을 갖추면 다양한 용도로 활용할 수 있음을 알 수 있었다.

Table 9. Concentration of drinking water components in rainfall

검사항목	기준	2월	3월	4월	5월	6월	7월	8월	9월	10월
암모니아성질소	0.5mg/ℓ 이하	0.02	0.02	0.04	0.02	0.14	0.04	0.02	-	-
질산성질소	10mg/ℓ 이하	0.3	0.5	0.2	0.2	0.3	0.3	0.5	0.2	0.5
경도	300mg/ℓ 이하	15	18	7	11	13	5	18	5	6
과망간산칼륨소비량	10mg/ℓ 이하	0.4	0.5	0.6	0.3	0.6	0.4	0.5	0.9	1.6
색도	5도이하	1도								
수소이온농도	5.8 ~ 8.5	4.8	4.9	5.3	4.8	4.7	4.8	4.9	4.8	4.8
아연	1mg/ℓ 이하	0.073	0.440	0.069	0.070	0.207	0.397	-	-	0.027
염소이온	250mg/ℓ 이하	3.7	2.9	1.9	2.4	3.4	2.7	4.9	1.1	4.4
중발잔류물	500mg/ℓ 이하	111	72	106	173	93	104	182	184	112
망간	0.3mg/ℓ 이하	0.005	0.028	0.006	-	0.005	-	0.028	-	-
탁도	1NTU이하	1.4	0.7	0.52	0.83	0.35	0.12	0.47	0.20	0.48
황산이온	200mg/ℓ 이하	2.6	3.0	4.2	2.8	4.7	3.4	3.6	1.2	3.0
맛, 냄새	무미, 무취	적합								

※ ‘-’ 및 표기되지 않은 항목은 정량한계 미만이며 미생물검사는 제외하였음.

□ 결 론

2004년도 부산지역의 4개 측정지점에서 자동 측정된 강우의 pH 등의 결과와 광안동 지점의 이온성분, 중금속성분, 먹는물 항목 등의 검사결과를 토대로 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

- '04년도 부산시의 강우 평균 pH는 작년에 비해 광복동의 경우 0.1 높아졌고 그의 다른 측정소는 동일하였으며 월평균 pH분포는 4.4~7.0으로 특히 1월 강우 pH가 가장 높은 원인은 강우량이 적어 Washout현상이 주로 작용한 것으로 추정된다.
- 총 유효강우일은 79일이었으며 유효측정수는 광안동 68일, 광복동 63일, 감전동 58일, 기장읍 41일이었다. 전체적으로 5.6초과가 20회, 5.0~5.6이 79회, 5.0미만이 131회로 나타나 5.6이하의 산성비 강수비율은 91.3%, 5.0미만의 강수비율은 56.7%이었다.
- 부산지역의 pH 공간분포는 선박의 입출항이 잦은 부두지역의 pH가 가장 낮게 나타났고 부산의 외각지역인 감전 서북지역과 기장 북부지역의 pH가 높게 나타났으며 전체적으로 동남방향을 축으로 하는 등농도곡선을 도출하였다.
- 연 평균농도 중 음이온 성분은 SO_4^{2-} 가 2.033mg/l, NO_3^- 1.092mg/l 및 Cl^- 1.837mg/l로서 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ 의 순이었고 양이온 성분은 Na^+ 가 1.274mg/l, K^+ 0.207mg/l, Ca^{2+} 0.322mg/l, Mg^{2+} 0.286mg/l, NH_4^+ 0.101mg/l로써 $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+$ 순서로 나타났다.
- pH변화에 따른 이온성분의 상관성은 음이온은 Cl^- , 양이온은 Na^+ , Mg^{2+} 이온이, SO_4^{2-} 이온은 Mg^{2+} 와 Cl^- 이온은 Na^+ 와 높은 상관성을 나타내었고 강우량의 경우 전 이온성분과 음의 상관관계를 나타내었다.
- 연간 이온성분침적량은 총 음이온이 $5.588\text{gm}^{-2}\text{yr}^{-1}$ 및 총 양이온이 $2.466\text{gm}^{-2}\text{yr}^{-1}$ 로 나타났다. 주요 이온성분의 연간침적량을 살펴보면 음이온성분은 SO_4^{2-} 가 $2.289\text{gm}^{-2}\text{yr}^{-1}$, NO_3^- $1.230\text{gm}^{-2}\text{yr}^{-1}$ 및 Cl^- $2.069\text{gm}^{-2}\text{yr}^{-1}$ 이였으며 양이온은 Na^+ 가 $1.434\text{gm}^{-2}\text{yr}^{-1}$, K^+ $0.233\text{gm}^{-2}\text{yr}^{-1}$, Ca^{2+} $0.363\text{gm}^{-2}\text{yr}^{-1}$, Mg^{2+} $0.322\text{gm}^{-2}\text{yr}^{-1}$, NH_4^+ $0.114\text{gm}^{-2}\text{yr}^{-1}$ 으로 나타났다.

- 연평균 중금속성분은 Zn이 172.4, Cu 28.9, Mn 5.1 ppb이었고 나머지 중금속은 모두 정량한계 미만으로 나타났으며, 월시료 43개 항목 결과는 pH를 제외한 전항목에서 적합하였으며 우수의 화학적 조성이 상당히 양호한 것으로 조사되었다.

□ 대책 및 2005년 조사계획

부산지역의 지점별 pH는 광복동의 연 평균이 타 지점 보다 0.1정도 높게 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 추정된다. 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 저NO_x버너 및 청정연료 사용 등을 정책적으로 장려하고 효율적 차량운행을 유도함으로써 지역적 오염에 의한 산성비 저감 대책이 될 수 있을 것이다. 또한 인접 국가간의 협의회 구성으로 대기오염물질 장거리 이동현상의 평가체제를 구축하여 종합적인 산성비 대책마련이 국가적 과제라 사료된다.

이러한 산성비 저감정책과 더불어 산성비 원인파악을 위한 과학적 기초조사와 현상 규명은 중요한 사항이므로 '04년 조사결과를 토대로 우수의 성분에 미미한 영향을 미치는 중금속 항목과 먹는물 기준 43개 항목의 검사를 배제하고, 현재 노후된 산성강하물 측정기의 조속한 교체와 측정지점의 확대를 통한 양질의 측정자료 확보하고 산성강하물과 대기질과의 상관규명에 더욱 매진하여 「강우에 의한 대기질의 세정효과」를 규명함으로써 보다 명확한 대기질 정책의 기초자료를 제공할 수 있으리라 사료된다.