

산성강하물 조사

- 부산지역 산성강하물의 지속적인 모니터링을 통하여 대기환경 정책의 기초 자료로 활용하고 대기오염물질의 장거리 이동현상의 객관적 자료 확보

1. 조사개요

- 조사기간: 2008년 1월 ~ 12월
- 조사목적: 부산지역 산성강하물의 지속적인 모니터링으로 습성강하물(강우)의 특성을 파악하여 대기환경 개선 정책계획 수립 등의 기초 자료로 활용하고 대기오염물질 장거리 이동 현상의 객관적 자료 확보
- 조사지점: 4개 지점(광복, 감전, 기장, 광안)

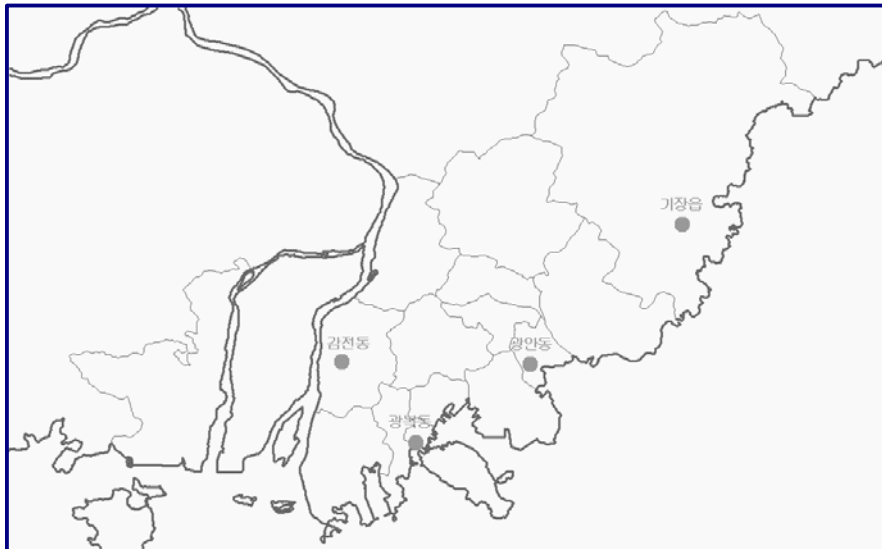


그림 1. 산성강하물 조사지점.

2. 조사방법

- 조사항목: pH, 강우량, 전기전도도, Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^-
- 시료 채취 주기: 1주일 간격 강우 자동채취
- 분석방법
 - ▷ pH 및 전기전도도

주간단위로 시료를 채취하여 실험실 장비를 이용하여 측정하였으며 측정된 pH는 강우량을 고려한 가중평균으로 나타내었다

▷ 이온성분 분석

주간단위로 채취한 시료를 환경부 분석방법을 준용하여 미국 DIONEX社 DX-120 이온크로마토그래피를 이용, 음이온 3개 성분인 SO_4^- , NO_3^- , Cl^- 와 양이온 5개 성분인 Na^+ , K^+ , Ca^+ , Mg^+ , NH_4^+ 를 분석하였고 이온성분의 농도(C)는 강우량을 고려한 가중평균으로 나타내었다. 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)

3. 조사결과

○ 강우량별 pH 와 전기전도도 분포

- ▷ 강수의 화학적 특성에 영향을 미치는 대기 중 오염물질들은 Washout과 Rainout에 의해서 강우에 흡착 또는 용해되어 pH변화를 일으키며 그 변화 양상은 강우량과 밀접한 관계를 가진다. 그림 2는 강우량의 변화에 따른 pH와의 관계를 나타낸 것으로 그림에 나타난 바와 같이 강우량이 적은 경우 pH값의 변화폭이 큰 반면 강우량이 많아지면서 pH 약 5.0 부근으로 수렴하려는 양상을 나타내고 있다.
- ▷ pH가 낮거나 pH가 높은 강우의 경우는 대부분이 강우량 20 mm 이하의 경우였다. 이는 강우량이 많은 강우일수록 오염물질이 강우의 조성에 미치는 영향이 작아지게 되어 자연 상태인 강우의 pH에 가까워지게 되고 강우량이 적을수록 강우 속에 포함된 오염물질 주로 Washout에 의해 유입되는 오염물질들이 강우의 pH에 미치는 영향이 커지는 것을 나타내고 있다.
- ▷ 그림 3은 전기전도도의 변화에 따른 pH와의 관계를 나타낸 것으로 관측한 강우 중 낮은 전기 전도도의 강우는 pH 4.5 사이에 몰려 있다. 즉 pH 4.5정도를 나타내는 부산지역의 정상적인 강우에 다른 오염물질의 기여가 커지면 강우의 pH는 오염물질의 수소이온 농도의 기여도에 따라서 산성으로 되거나 염기성으로 변한다고 할 수 있다.
- ▷ pH가 낮은 영역에서는 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 등의 성분농도가 증가하면 수소이온 농도도 증가

하지만 pH가 높은 영역에서는 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 등의 이온성분의 증가와 함께 산 중화물질에서 기인한 NH_4^+ 와 Ca^{2+} 의 농도도 증가하는 경우가 많아 강우의 산성도를 낮추는 경우가 나타난다.

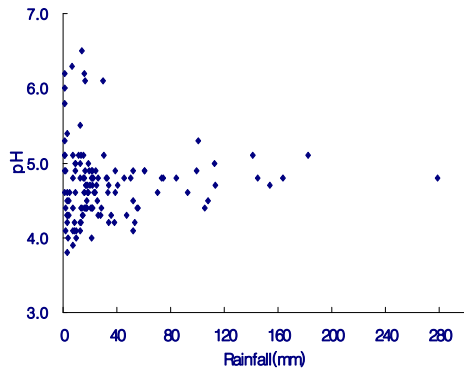


그림 2. pH에 따른 강우량 분포.

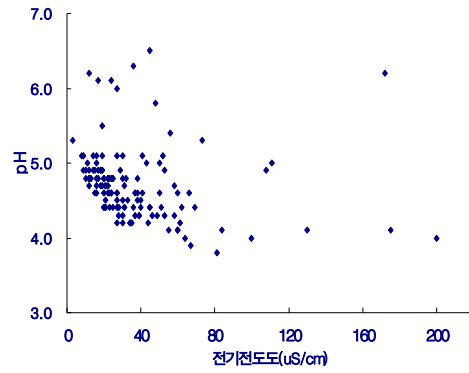


그림 3. pH에 따른 전기전도도 분포.

○ 연평균 pH

▷ 1994년부터 부산지역의 연평균 pH 변화 추이는 표 2와 같다. 2008년도 부산지역 4개 지점에서 측정한 연평균 강우산도는 pH 4.6으로서 전년에 비해 다소 증가하였고 지점별로는 4.6-4.7의 분포를 나타내었다.

표 2. 조사지점별 연평균 pH 농도 변화

년도별	광안	광복	감전	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
2007년	4.6	4.6	4.9	4.6
2008년	4.6	4.6	4.7	4.6

○ 주요 도시의 pH(2007년 환경부, 대기환경연보)

▷ 환경부는 산성강하물의 침적량을 파악하기 위해 80-100 Km격자체제를 가상하여 전국적으로 32개소의 산성강하물 측정소를 설치·운영하고 있다. 표 3.은 주요도시의 2007년 강우량 가중 연평균 pH를 나타낸 것으로 한반도 지역에 대한 평균은 4.7, 부산 덕천동 지점은 5.5이었으며 우리원에서 조사한 4개 지점 평균은 4.6으로 비슷한 결과를 나타내고 있으며 각 주요도시의 지역별 pH는 4.4-6.0범위로 지역에 따라 다소 차이를 나타내고 있다.

표 3. 주요도시의 연평균 pH농도

(출처: NIER)

No.	Site	pH	No.	Site	pH
1	Seoul(Bulkwang)	4.8	5	Busan(Deokcheon)	5.5
2	Incheon(Guwol)	4.8	6	Kwangju(Nongseong)	4.9
3	Daejeon(Guseong)	4.7	7	Ulsan(sungnam)	5.2
4	Daegu(Jisan)	5.6	8	Jeju(Gosan)	4.5

○ 월평균 pH

▷ 각 측정소별 월평균 pH는 광안동이 4.1-4.9, 광복동 4.0-5.0, 감전동 4.2-6.1, 기장읍 4.1-6.3의 분포를 나타내고 있으며 12월 광복동지점에서 4.0로 최저를 기록하였고 1월 기장읍에서 6.3으로 최고를 나타냈다.

표 4. 2008년 월평균 pH와 누적 강우량

월별	광안동		광복동		감전동		기장읍	
	pH	강우량(mm)	pH	강우량(mm)	pH	강우량(mm)	pH	강우량(mm)
1월	4.6	50.0	5.0	35.5	4.9	33.5	6.3	56.0
2월	4.8	16.0	5.0	18.5	6.1	16.5	6.2	15.5
3월	4.7	69.0	4.5	73.5	4.9	53.5	4.5	74.0
4월	4.5	73.5	4.6	80.5	4.7	77.5	4.6	79.5
5월	4.8	175.5	4.7	191.0	5.1	149.0	4.6	169.0
6월	4.7	175.1	4.5	186.5	4.7	178.2	4.5	205.4
7월	4.3	64.0	4.3	103.0	4.5	207.0	4.3	110.0
8월	4.9	226.0	4.8	368.0	5.0	222.6	4.9	371.0
9월	4.3	41.5	4.3	22.0	4.4	20.0	4.4	52.5
10월	4.3	47.0	4.1	52.0	4.2	38.0	4.8	45.5
11월	4.2	18.0	4.5	22.0	5.5	14.5	5.4	23.0
12월	4.1	7.0	4.0	9.5	4.6	9.0	4.1	8.5
평균	4.6	962.6	4.6	1162.0	4.7	1019.3	4.6	1209.9

○ 이온성분 분석

- ▷ 강수의 pH에 따른 주요 이온성분들의 분포변화 특성을 그림 4에 나타내었다. SO_4^{2-} 의 경우는 pH 변화에 따른 농도 변화가 가장 뚜렷하게 나타나고 있으며 특히 pH가 4.5미만에서 높은 농도를 보이고 있으나 NO_3^- 의 경우에는 pH 변화에 따른 농도변화는 그리 크게 나타나지 않았다.
- ▷ 양이온 성분중에서는 Ca^{2+} 의 경우에 pH 변화에 따른 농도변화가 조금 나타나고 있는 반면 그외의 항목에서는 거의 유사한 농도 변화를 보이고 있다.
- ▷ 양이온 성분인 Ca^{2+} 의 경우 pH 7.0이상에서 급격히 증가하는 모습을 보이는데 이와 같은 pH 범위에서는 황사와 같은 토양입자가 증가하여 강수의 화학적 조성에 영향을 미치기 때문인 것으로 사료 된다.
- ▷ pH 5.0-5.5영역에서 전체 이온성분이 가장 높게 측정되었다.

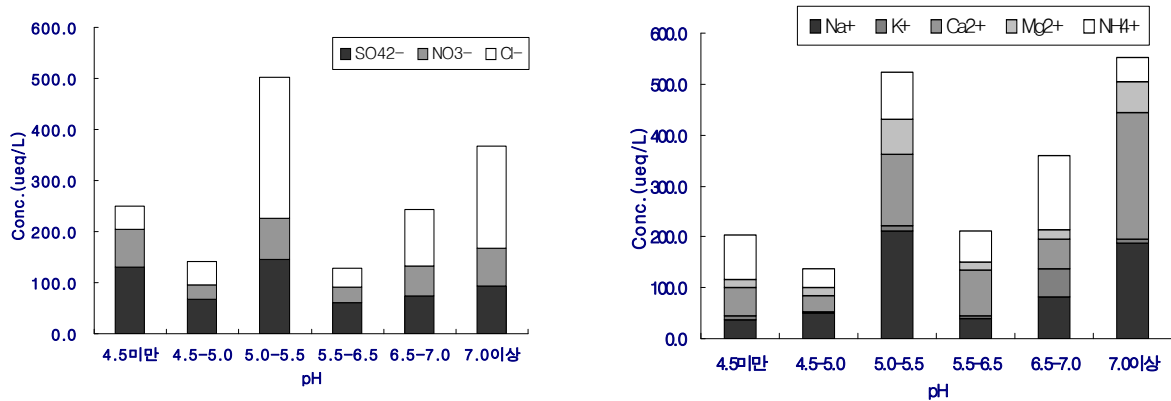


그림 4. pH에 따른 이온 농도

표 5. 연평균 지점별 이온농도 (ueq/L)

지점별	음이온			양이온					
	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	NH_4^+	H^+
광안	49.3	21.9	37.5	33.1	3.5	24.4	10.0	20.4	24.7
광복	61.7	24.3	32.8	31.4	1.8	14.4	9.3	33.4	27.6
감전	49.0	24.0	21.2	19.0	2.1	23.2	7.2	46.1	18.6
기장	57.7	27.4	47.0	45.0	3.7	28.6	13.5	37.7	24.5
평균	54.9	24.6	35.0	32.7	2.8	22.6	10.1	34.7	24.0

- ▷ 2008년도 부산지역 평균 이온성분은 음이온은 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ 순으로 측정 되었고 양이온은 $\text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{H}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ 순으로 측정되어 지점별로는 기장읍지점의 총 이온농도가 가장 높았으며 광복, 광안, 감전의 순으로 측정되었다.

- ▷ 대기 중 황산화물로부터 유래하는 음이온의 SO_4^{2-} 이온 농도는 광복 > 기장 > 광안 > 감전의 순으로 NO_3^- 는 기장 > 광복 > 감전 > 광안의 순으로 Cl^- 이온농도는 기장 > 광안 > 광복 > 감전의 순으로 나타났다. 양이온의 경우 Na^+ 이온농도는 기장 > 광안 > 광복 > 감전의 순으로 나타나 음이온 Cl^- 와 유사한 경향을 나타내고 있으며 NH_4^+ 농도는 다른 이온농도와 다르게 감전지점이 높게 나타나 인접한 공업지역에서 발생하는 대기오염 물질이 일부 반영되어 나타난 결과로 사료된다.
- ▷ 평균 이온농도 변화추이는 표 6에 나타내었다. 이온분석은 2001년 하반기부터 2006년 까지 광안동지점에서 실시하였고 2006년 하반기부터 4개 전 지점으로 확대하였으며 표 6.의 2007년 이후 결과는 전 지점의 가중평균 농도를 나타내고 있다.

표 6. 연도별 이온농도

(mg/L)

연도별	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	광안동지점
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	4개지점
2008	2.612	1.506	1.248	0.753	0.108	0.453	0.125	0.624	"

- ▷ 음이온 성분의 년 가중평균은 SO_4^{2-} 가 2.612 mg/L, NO_3^- 1.506 mg/L 및 Cl^- 1.248 mg/L로서 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 의 순서로 나타났고 산성비의 원인물질로 파악되는 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 비율은 1.73으로 나타나 국립환경과학원에서 조사한 전국의 산성강하물 측정망의 비율 2.16보다 낮은 값으로 나타나 상대적으로 NO_3^- 의 농도가 높은 것으로 측정되었다.
- ▷ 양이온 성분은 Na^+ 이 0.753 mg/L, NH_4^+ 0.624 mg/L, Ca^{2+} 0.453 mg/L, Mg^{2+} 0.125 mg/L, K^+ 0.108 mg/L, H^+ 0.024 mg/L로서 $\text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{H}^+$ 의 순으로 국립환경과학원의 $\text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{H}^+$ 순과는 다소 다르게 나타났으며 해염의 영향으로 파악되는 Na^+ , Mg^{2+} 농도비가 높게 나타났다.

표 7. 연도별 이온농도(국립환경과학원 조사 전국 평균) (mg/L)

연 도	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	H ⁺
1999	1.55	1.07	1.26	0.61	0.32	0.41	0.12	0.54	0.01
2000	2.08	1.27	1.83	1.00	0.31	0.78	0.17	0.55	0.01
2001	2.19	1.33	1.70	0.80	0.68	0.56	0.13	0.72	0.01
2002	2.21	1.55	1.41	0.77	0.34	0.45	0.13	0.62	0.01
2003	2.30	1.68	1.79	0.61	0.53	0.45	0.10	0.81	0.03
2004	2.54	1.66	1.61	0.59	0.49	0.41	0.09	0.80	0.02
2005	2.58	1.63	1.34	0.55	0.45	0.46	0.09	0.70	0.02
2006	2.53	1.65	1.41	0.63	0.46	0.48	0.11	0.79	0.01
2007	3.30	1.53	1.35	0.68	0.37	0.53	0.13	0.85	0.02

(출처 : NIER)

○ 연간 습성강하물 침적량(gm⁻²yr⁻¹)

- ▷ 강우에 의한 연간 습성강하물 침적량은 연평균농도(mg/L)에 연간 강우량(mm)을 곱하여 산출하였으며 산정된 부산지역의 평균 침적량은 총 음이온이 5,840 gm⁻²yr⁻¹ 및 총 양이온이 2,273 gm⁻²yr⁻¹으로 음이온/양이온 비율은 2.57이었고 국립환경과학원에서 '07년 조사한 음이온/양이온 비율 2.39과 유사한 결과를 나타내고 있다.
- ▷ 각 성분별 연간 침적량을 살펴보면 음이온 성분은 SO₄²⁻이 2,843 gm⁻²yr⁻¹, NO₃⁻이 1,639 gm⁻²yr⁻¹ 및 Cl⁻이 1,358 gm⁻²yr⁻¹였고, 양이온 성분은 Na⁺이 0,820 gm⁻²yr⁻¹, K⁺이 0,118gm⁻²yr⁻¹, Ca²⁺이 0,493 gm⁻²yr⁻¹, Mg²⁺이 0,136 gm⁻²yr⁻¹, NH₄⁺ 0,680 gm⁻²yr⁻¹, H⁺이 0,026 gm⁻²yr⁻¹로 나타났다.

표 8. 연간 습성강하물 침적량 (gm-2yr-1)

구 분	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	H ⁺
'08년 부산	2,843	1,639	1,358	0,820	0,118	0,493	0,136	0,680	0,026
'07년 전국	4,440	1,940	1,870	0,930	0,510	0,700	0,160	1,130	0,020

○ 계절별 습성강하물 침적량

- ▷ 주요 이온성분의 계절별 침적량을 분석해본 결과, 대부분 이온물질의 침적량은 여름철에 가장 높았다.
- ▷ 연간 침적량에 대한 여름철의 침적량 비율을 보면 음이온 성분중 SO₄²⁻의 경우 37.7%, NO₃⁻

는 37.0%, Cl⁻는 41.0%로 조사되고 있다. 양이온 성분 중 NH₄⁺는 45.6%, Na⁺는 43.5%, K⁺는 42.9%, Ca²⁺는 31.8%, Mg²⁺는 41.9%, H⁺는 52.7%로서 연간 침적량 중 여름철의 침적량이 차지하는 비중이 적게는 31.8%에서 많게는 52.7%를 나타내고 있다.

- ▷ 이와 같이 대부분 이온성분의 침적량이 여름철에 가장 높게 나타나는 이유는 비록 각 성분의 농도가 여름철에 낮더라도 우리나라 강수특성상 여름철에 강수량이 집중되므로 습성강하물 침적량이 총량적으로 증가하였기 때문이다.

표 9. 계절별 습성강하물 침적량

구분		SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	H ⁺
계절별 습성강하물 침착량 (gm ⁻² yr ⁻¹)	봄	1.015	0.554	0.341	0.200	0.026	0.188	0.039	0.197	0.007
	여름	1.071	0.606	0.557	0.356	0.050	0.157	0.057	0.310	0.014
	가을	0.419	0.263	0.241	0.129	0.024	0.050	0.018	0.084	0.004
	겨울	0.338	0.217	0.220	0.134	0.017	0.098	0.022	0.089	0.001

표 10. 계절별 습성강하물 침적량(2007년 전국평균)

구분		SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	H ⁺
계절별 습성강하물 침착량 (gm ⁻² yr ⁻¹)	봄	1.26	0.57	0.50	0.24	0.10	0.30	0.07	0.27	0.00
	여름	1.64	0.74	1.18	0.28	0.23	0.17	0.04	0.52	0.01
	가을	0.76	0.32	0.45	0.25	0.11	0.11	0.04	0.17	0.00
	겨울	0.69	0.37	0.26	0.14	0.05	0.13	0.03	0.15	0.00

(출처 : NIER)